

VERHANDELINGEN  
DER  
KONINKLIJKE AKADEMIE  
VAN  
WETENSCHAPPEN

---

EERSTE SECTIE

(Wiskunde - Natuurkunde - Scheikunde - Kristallenleer - Sterrenkunde -  
Weerkunde en Ingenieurswetenschappen)

---

DEEL V  
MET 2 PLATEN

---

AMSTERDAM — JOHANNES MÜLLER

Augustus 1897

## California Academy of Sciences

---

Presented by Koninklijke Akademie  
van Wetenschappen,  
Amsterdam.  
January, 1907.









VERHANDELINGEN  
DER  
KONINKLIJKE AKADEMIE  
VAN  
WETENSCHAPPEN

---

EERSTE SECTIE

(Wiskunde - Natuurkunde - Scheikunde - Kristallenleer - Sterrenkunde -  
Weerkunde en Ingenieurswetenschappen)

---

DEEL V  
MET 2 PLATEN

---



13270

AMSTERDAM — JOHANNES MÜLLER  
Augustus 1897

VERBODEN TOEGANG

VERBODEN  
TOEGANG  
TOEGANG  
TOEGANG  
TOEGANG





## I N H O U D.

---

1. E. MULDER en J. HERINGA. Over een peroxy-salpeterzuur zilver (2<sup>e</sup> verhandeling).
  2. P. H. SCHOUTE. Het vierdimensionale prismoïde. Met één plaat.
  3. C. H. WIND. Eene studie over de theorie der magneto-optische verschijnselen in verband met het HALL-effect.
  4. L. H. SIERTSEMA. Over de onbestaanbaarheid van diamagnetische stoffen volgens DUHEM, en eenige minimum-eigenschappen in het magnetisch veld.
  5. E. MULDER. Over een peroxy-salpeterzuur zilver (3<sup>e</sup> verhandeling).
  6. A. P. N. FRANCHIMONT. Over het smeltpunt van organische stoffen.
  7. ANT. PANNEKOEK. Untersuchungen über den Lichtwechsel von  $\beta$  Lyrae. (Mit 1 Tafel).
  8. D. J. KORTEWEG. Over zekere trillingen van hogere orde van abnormale intensiteit (relatietrillingen) bij mechanismen met meerdere graden van vrijheid.
-





1  
npl  
p  
Mulder

# Over een peroxy-salpeterzuur zilver

(Tweede Verhandeling),

DOOR

**E. MULDER en J. HERINGA.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(EERSTE SECTIE)

DL. V. N<sup>o</sup>. I.

41

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1896.





# Over een peroxy-salpeterzuur zilver

(*Tweede Verhandeling*),

DOOR

**E. MULDER en J. HERINGA.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

(**EERSTE SECTIE**)

**DL. V. N<sup>o</sup>. I.**



AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1896.





# Over een peroxy-salpeterzuur zilver,

DOOR

E. MULDER en J. HERINGA.

(*Tweede Verhandeling*) <sup>1)</sup>.

De voortgezette studie van het peroxy-salpeterzuur zilver betreft vooral de navolgende punten:

*a.* Men wenschte nogmaals, en thans met meer zorg, na te gaan, of het lichaam water bevat of daarvan vrij is, een zaak, die betrekkelijk van groot belang is. Daartoe is gebruik gemaakt van een toestel tot dit doeleinde ingericht, en wel naar 't schijnt op een wijze, dat alle twijfel daaromtrent kan worden opgeheven.

Tevens wilde men eenige wijzigingen aanbrengen betreffende bepalingen van andere bestanddeelen der zwarte kristallijne stof.

*b.* Er werd een poging gewaagd, om te weten te komen, of het mogelijk is, het lichaam van RITTER te erlangen in een toestand, waarin het *niet* onderhevig is aan zelfontleding (bij gevolg bij gewone temperatuur), of tenminste daartoe nadert. En dat wel, door bij de bereiding der verbinding uittegaan van oplossingen met zeer uiteenlopende concentratie van zilvernitraat, gepaard gaande met een zooveel mogelijk doeltreffende wijze van behandeling der stof, ook na de bereiding.

*c.* Men verlangde te weten, of het lichaam een *bepaalde* en te bepalen ontploffings-temperatuur bezit; niet te verwarren met de temperatuur bij langzame ontleding.

*d.* Tevens wenschte men te weten, of een *deel* der gemakkelijk vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) gemakkelijk te verwijderen is van de overblijvende hoeveelheid.

<sup>1)</sup> Zie de Eerste Verhandeling: „Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch. (1 Sectie Dl. III. No. 8. p. 3.)

*e.* En eindelijk, of het mogelijk is, om meer of min te dringen in de betrekkelijke structuur van het lichaam, en wel door vooral vast te houden aan hetgeen punt *d* leerde kennen.

*Over den toestel, waarvan werd gebruik gemaakt.* De samenstelling is in den grond dezelfde als bij de voorafgegane proeven, alleen waren de buizen *in elkander geslepen*, en dat wel met veel zorg. De te verhitten stof bevindt zich in een V-buis (aan beide uiteinden te sluiten met ingeslepen stopjes), terwijl aan beide zijden zich bevindt een buis met chloorcalcium (tevens te sluiten met ingeslepen stopjes); ieder dezer buizen op hare beurt in verbinding zijnde (mede met inslijping) met een buis, ten deele gevuld met zwavelzuur, terwijl een dezer laatste buizen in gemeenschap is met een stel buizen ter zuivering der lucht, van een gashouder afkomstig.

De V-buis met de stof wordt verhit in een bad van fijn koper-vijsel, zijnde dit een vrij goede geleider voor warmte.

Genoemde vijf buizen hangen aan een standaard, eenigszins door middel van looddraad, maar steunen overigens op houten blokken van verschillende afmetingen en houten wiggen, ten einde aan vier dezer vijf buizen (de V-buis vindt van onderen voldoende steun in het kopervijsel) den noodigen steun te verzekeren.

*Over de aan- of afwezigheid van water in het peroxy-salpeterzuur zilver. Eerste proef.* Er werd uitgegaan van bereiding n°. 24, met een concentratie van 200 gr. zilvernitraat in een liter; en van een hoeveelheid stof van 0.6953 gr.

Onder *a*, *b*, *c* en *d* zijn achtereenvolgens vermeld de toename in gewicht van de buis met chloorcalcium (links het dichtst geplaatst bij den gashouder, en hetzelfde rechts van de V-buis); de vermindering in gewicht der V-buis; en de temperatuur tot welke en bij welke werd verhit (met opmerkingen):

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0	0.0009 gr.	0.0599 gr.	eerst onder 100°, daarna bij 132°— 139° in een zeer langzamen luchtstroom.

Zooals reeds blijkt uit de uitkomsten van onderzoek in de Eerste Verhandeling, kan de ontleding van het zwarte kristallijne lichaam als eensklaps (bij wijze van ontploffing) geschieden, of langzaam.

Over dit onderdeel van het onderwerp zal later breedvoerig worden gehandeld. Voor het oogenblik is het voldoende te weten, dat men in de proef hier beschreven, een snelle ontleding verlangde. Om die reden werd dan ook *niet* lang verhit, eerst aanvangende tot en bij ongeveer  $50^{\circ}$ — $55^{\circ}$ , etc., maar liet men de temperatuur betrekkelijk snel stijgen. De ontleding bij wijze van ontploffing, scheen bij ongeveer  $70^{\circ}$ — $75^{\circ}$  te zijn geschied, maar omtrent dit punt is men niet zoo zeker. In ieder geval schijnt wel vast te staan, dat de temperatuur die van  $100^{\circ}$  niet zal hebben bereikt. Thans heeft men zich met deze zaak niet in te laten, maar des te meer met de vermeerdering in gewicht der twee buizen met chloorcalcium, en vooral met de buis rechts geplaatst. Zooals blijkt, is de buis links niet in gewicht toegenomen, en de buis rechts geplaatst (van den gashouder) minder dan 1 milligram. En die geringe hoeveelheid is nog te herleiden, want een kleine hoeveelheid der stof was met den stroom van vrijkomende zuurstof medegevoerd; blijft nog over, de geringe bron van fouten van verschillenden aard. De hoeveelheid water wordt daardoor zóó gering, dat zij niet is te bepalen; of anders gezegd, het peroxy-salpeterzuur zilver bevat *geen* water, zooals reeds werd medegedeeld in de Eerste Verhandeling (maar toen bediende men zich van caoutchouc-buisjes ter verbinding der buizen, dat steeds een zeer bedenkelijke wijze van werken is, als water nauwkeurig in hoeveelheid is te bepalen).

Wordt de hoeveelheid vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) berekend, zonder te letten op gemelde vermeerdering van 0,0009 gr., dan wordt gevonden voor een verlies bijgevolg van 0,0599 gr., voor de vrijkomende zuurstof 8,61 p.c. En rekening houdende met de vermeerdering van 0,0009 gr., en deze beschouwende als te zijn veroorzaakt door wat stof, overgevoerd met den gasstroom, heeft men als werkelijk verlies in gewicht der V-buis dat van  $0,0599 - 0,0009 = 0,059$  gr., of 8,48 p.c., terwijl de formule reeds in de Eerste Verhandeling aangenomen, namelijk die van  $2 Ag_3 O_4$ ,  $Ag NO_3$ , eischt 8,46 p.c.).

*Tweede proef.* Er werd nog een proef in deze richting gedaan met dezelfde bereiding n<sup>o</sup> 24 (dus gemaakt met een concentratie van 200 gr.) Het lichaam werd onder genoegzaam dezelfde omstandigheden verhit als bij de eerste proef, derhalve betrekkelijk zeer snel (bij wijze van ontploffing) en uitgaande evenzoo, met 't oog op een snelle ontleding, van een betrekkelijk niet groote hoeveelheid stof, te weten die van 0,5953 gr. Niettegenstaande het bad schijnbaar niet snel werd gebracht op hoogere temperatuur,



gaf toch de temperatuur van snelle ontleding den indruk, van zich te bevinden bij ongeveer  $50^{\circ}$  (maar zij er bijgevoegd, dat men zich dien aangaande wel kan vergissen, of men moet *zeer* langzaam verwarmen).

Men vindt hieronder de uitkomsten der analyse, op gelijke wijze medegedeeld als zoo straks (zie vroeger over de beteekenis van *a*, *b*, *c* en *d*):

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0,0003 gr.	0,0005 gr.	0,0491 p.c.	Aanvankelijk onder $100^{\circ}$ ,
0	0,0007	0,0019	daarna tot en bij $130^{\circ}$ —
			$135^{\circ}$ ; in een langzamen
			stroom van lucht.

Zooals in de vorige proef waren de kristallen bijkans geheel tot *poeder* geworden, zoodat wel schijnt te mogen aangenomen worden, dat al het water genoegzaam is in vrijheid gesteld (verondersteld namelijk van aanwezig te zijn geweest); en dat bijgevolg 0,0005 gr. de hoeveelheid water zou kunnen voorstellen die was vrij gekomen, want er scheen geen stof overgegaan. De kleine vermeerdering der buis met chloorecalcium links komt niet in aanmerking (*a*), want de luchtstroom ging van links naar rechts (van *a* naar *b*). Ook zou de vermeerdering van 0,0005 gr. nog dienen herleid te worden, daar, zooals buis *a* getuigt, in deze kleine vermeerdering nog een bron van fouten zich verschuilt. Maar zelfs de som nemende van alle kleine vermeerderingen in gewicht (*a* en *b*), zou toch het besluit zijn, dat *water* geen werkelijk bestanddeel uitmaakt der zwarte kristallijne stof.

De opmerking zou kunnen gemaakt worden, dat de in elkander geslepen buizen (daarenboven voorzien van ingeslepen glazen stopjes) toch vóór en na de proef over 't algemeen een kleiner verschil moesten geven, in geval het water der stof niet kan geacht worden invloed te kunnen uitoefenen. Inderdaad is dit zoo, maar de buizen zijn alleen ingeslepen *zonder* gebruik te maken van vet of iets dergelijks; en terwijl daarenboven de toestel opzettelijk van eenvoudige constructie is, liet de sluiting nu en dan wel wat te wenschen over, maar daarin kon dan, gedurende de proef, gemakkelijk worden voorzien. Ook werd een weinig oefening vereischt, om met den toestel om te gaan; vandaar, dat de verschillen betrekkelijk kleiner werden, toen die oefening in voldoende mate was verkregen.

Voor de hoeveelheid gemakkelijk vrijkomende zuurstof (*l'oxygène*

excédant, erlangt men, berekend op  $0,0491 + 0,0019 = 0,051$  gr., op 100 gew.d. der zwarte stof 8,57 (juister 8,567 p.c.).

In de eerste phase der ontleding, zijnde die bij wijze van ontploffing, bedroeg het verlies in gewicht der V-buis 0,0491 gr. (zie boven de opgave), overeenkomende met 8,25 p.c., zoodat 0,32 p.c., was teruggebleven. Men kan zich overigens er van overtuigen, dat een deel der stof niet tot poeder was gebracht, maar had volhard in den kristallijnen staat, zooals die aanvankelijk zich vertoonde.

De formule  $2 Ag_3 O_4, Ag N O_3 = 3 Ag_2 O, 5 O, Ag N O_3$  vordert, zooals zooeven nogmaals herinnerd, 8,46 p.c. juister 8,461 p.c.) aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof (oxygène excédant).

Eenige onderzoekers hebben wel het water direct bepaald (derhalve door het te wegen als water), maar schijnen er niet aan gedacht te hebben, dat een weinig der stof zou kunnen medegevoerd worden in geval eener explosieve ontleding, zooals die werd gevolgd. En maakt men dan gebruik van een buis met zwavelzuur, dan kon deze geringe hoeveelheid stof zeer wel aan de aandacht ontsnappen; ook wel bij gebruik van een buis met chloorcalcium, maar minder gemakkelijk (als gevolg van de kleine prop watten vooraan geplaatst in de buis; en aangezien de stof zwart is van kleur, kan noch een fractie van een milligr. worden waargenomen). Voegt men bij deze bron van fouten nog die, teweeggebracht door het gebruik van caoutchouc-buisjes ter verbinding der buizen, dan laat zich de fout door verschillende onderzoekers gemaakt, zonder moeite verklaren. Men woog eenig atmosferisch water en wellicht ook wat van de stof mede, als zijnde water toebehoorende aan het molecuul en daarvan een werkelijk bestanddeel uitmakende.

*Derde proef.* Geschiedde met bereiding n°. 24 (en een concentratie bij gevolg van 200 gr.), en evenzoo met snelle ontleding (bij wijze van ontploffing). Als in alle proeven in deze verhandeling vermeld, werd gebruik gemaakt van denzelfden toestel met in elkander geslepen buizen. Er werd uitgegaan van 0,9666 gr. stof, en verhit aanvankelijk langzaam beneden  $100^\circ$ . Reeds bij ongeveer  $56^\circ$  scheen de snelle ontleding te geschieden (maar, zooals reeds vroeger gezegd, daaromtrent is men nog niet genoegzaam zeker op vele graden na; in ieder geval scheen de ontleding onder  $100^\circ$  plaats te hebben). De toestel was *gesloten links* (dat thans beteekent, dat de kraan van den gashouder was gesloten), maar rechts *open*. Nadat de snelle ontleding voorbij was, liet men een langzamen stroom lucht

doorgaan, zoo ook de andere dagen, na verhitting der buis, en toen tevens een langzamen stroom lucht gedurende de proef doorgaan. De volgende opgave kan de noodige gegevens opleveren (zie vroeger over de beteekenis van *a*, *b*, *c* en *d*). Er werd aan toegevoegd het aantal dagen, dat de proef vereischte, met andere gegevens.

<i>Aantal dagen</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	— 0.0001 gr.	0.0003 gr.	0.0793 gr.	Verhit tot en bij ongeveer 56°. De temp. steeg tot 91° ongeveer.
2	— 0.0002 „	— 0,001 „	0.0045 „	Verhit tot en bij 130°-135°
2—3 (na te hebben gestaan)			—0.0003 „ —0.0002 „	Verhit tot en bij 130°-135°
3	— 0.0002 „	„		

In de eerste reeksen van proeven gedaan (zie de Eerste Verhandeling), werd in 't algemeen tot en bij een hoogere temperatuur verhit. Dit was ten deele het gevolg daarvan, dat men nog niet voldoende op de hoogte was van het lichaam; en later bleek, dat een langer verhitten de eind-temperatuur veel mocht verlagen. De waarden met negatief teken (beteekenende vermindering in gewicht, want onder *a* en *b* is vermeerdering aangegeven) schijnen wel wat vreemd. Wellicht is dit het gevolg van een verschil in temperatuur tusschen werk- en weegkamer (het was in den winter), maar er kunnen ook wel andere oorzaken zijn werkzaam geweest. Doch dit verhindert niet, dat ook deze proef bewijskracht in zich heeft voor de afwezigheid van water in het zwarte lichaam, waarvan sprake is. Neemt men de som der waarden onder *c* vermeld, dan wordt gevonden 0.0833 gr., beantwoordende aan 8.62 pct. gemakkelijk vrijkomende zuurstof.

De uiterst geringe toename in gewicht van de buis met chloorcalcium rechts (*b*) bewijst tevens, dat geen noemenswaardige hoeveelheid stof met den stroom werd medegevoerd.

*Vierde proef.* (Zie ook later de analyse der bereiding N°. 23, p. 25.) Nogmaals werd gebruik gemaakt van bereiding n°. 24 (dus werkende met een concentratie van 200 gr. zilvernitraat in



een liter). Het is overigens duidelijk, dat eenzelfde bereiding, met welke concentratie ook gemaakt, afdoende is, en dat het niet wordt vereischt, om vele bereidingen met verschillende concentraties te nemen. Want er is aangetoond in de Eerste Verhandeling op voldoende wijze, dat de samenstelling onafhankelijk is van de aangewende concentratie. Het handelt blijkbaar om *hetzelfde* lichaam, welke ook de concentratie zij bij de bereiding genomen, optredende in octaedërs, opeengehoopt tot naalden, met zwarte kleur. Alleen kan sprake wezen van toevallige nevenbestanddeelen, in veranderlijke hoeveelheid aanwezig als onzuiverheden. Is dus de afwezigheid van water genoegzaam bewezen in eenige bereiding met willekeurige concentratie, dan is het geoorloofd, te besluiten tot de afwezigheid van water als constituerend bestanddeel van het zwarte lichaam; en dat vooral in verband met de quantitatieve bepalingen van water, voorkomende in de Eerste Verhandeling. Als verontreiniging is zeker eenig water aanwezig in de kristallen, dat tevens het geval zal zijn met vrij salpeterzuur (en vrij zilvermitraat), zooals reeds vroeger werd opgemerkt. Maar de hoeveelheid hiervan schijnt zóó gering te zijn, dat deze niet voldoende is te bepalen, dat trouwens ook wel volgt uit het gevonden gehalte van de zwarte stof aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof (oxygène excédant), dat slechts kleine verschillen aanbiedt (en, zooals bekend, sluit dit in zich het voorhanden water en salpeterzuur), en dat wel bij bereidingen met uiteenloopende concentratie. In den regel bedraagt dit slechts een kleine fractie van een percent, en niet meer (zie later de opgave van alle verrichte analyses), uitgaande van de formule  $2 Ag_3 O_4, Ag NO_3$ .

In de volgende proef werd uitgegaan van 2,1156 gr. stof, dus van een betrekkelijk groote hoeveelheid. De toestel, waarvan men zich bediende, was dezelfde. Als naar gewoonte werd de V-buis gewogen, en toen de stof ingebracht, daarna andermaal gewogen, en de hoeveelheid stof gecontroleerd door het verschil in gewicht van het stofbuisje. In de volgende tabel is achtereenvolgens opgegeven onder *a*, *b*, *c* en *d*:

- a.* de vermeerdering in gewicht der buis met chloorcalcium, links (nabij den gashouder);
- b.* hetzelfde rechts;
- c.* de vermindering in gewicht der V-buis met de stof;
- d.* de temperatuur en den tijd bij verhitting; met opmerkingen, zoo noodig.

Daarenboven is het aantal dagen opgegeven, gedurende welke de proef werd vervolgd (iedereen dag vele uren).

Bij het verwarmen gedurende de twee eerste dagen, werd de buis links gesloten (nabij den gashouder), en de buis rechts open gelaten. In de aanvankelijke reeksen van proeven werd de toestel aan beide uiteinden gesloten gehouden, en dat voor het geval, dat de ontleding bij wijze van ontploffing zou plaats hebben; ook, omdat deze wijze van de proef in te richten van invloed zou kunnen zijn op de snelheid van ontleding. Na verwarming werd een langzame luchtstroom doorgelaten, ten einde de vrijgekomen zuurstof te verjagen uit de V-buis en de buizen met chloorcalcium, zooals in de vorige proeven. De twee volgende dagen, liet men ook gedurende de verhitting een langzamen stroom (droge) lucht doorgaan. Maar dan was slechts zeer weinig zuurstof te verdrijven uit het lichaam, onder deze omstandigheden wellicht bevorderd.

Er werd achtereenvolgens verhit bij een steeds weinig stijgende temperatuur, tot zich geen gewichtsverlies meer deed kennen bij de V-buis. In vele der voorgaande proeven is deze weg niet juist alzoo gevolgd, omdat de temperatuur van totale ontleding toen bekend was (de proeven zijn namelijk niet altijd verricht in de volgorde, waarin zij werden medegedeeld).

In de proef, waarvan thans sprake is, is het gewichts-verlies der V-buis ten slotte tot nul gebracht, wel toevalligerwijze.

Opgave der uitkomsten van onderzoek betreffende bereiding n° 24 (gedaan met een oplossing ter concentratie van 200 gr. zilvernitraat in een liter); uitgaande van 2,1156 gr. stof:

Hoeveelste dag.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
eerste dag	0,0001 gr.	0,0007 gr.	0,0306 gr.	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \text{ uur tot en bij} \\ 60^{\circ}—65^{\circ}. \\ 1 \text{ „ „ } 70^{\circ}—75^{\circ}. \\ \frac{1}{2} \text{ „ „ } 75^{\circ}—80^{\circ}. \\ \frac{1}{2} \text{ „ „ } 85^{\circ}—90^{\circ}. \\ \frac{1}{2} \text{ „ „ } 90^{\circ}—95^{\circ}. \end{array} \right.$
tweede „	0,0001 „	0,0007 „	0,1478 „	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Er kwam gas vrij} \\ \text{bij ongeveer } 42^{\circ}. \text{ Er} \\ \text{werd verder verhit tot} \\ \text{en bij } 130^{\circ}, 1 \frac{3}{4} \text{ uur.} \end{array} \right.$
blijven staan (tot den derden dag)	—	—	0,0003 „	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Verhit 1 uur tot} \\ \text{en bij } 130^{\circ}—132^{\circ}. \end{array} \right.$
derde dag	0	0,0005 „	0,0005 „	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Verhit 1 uur tot} \\ \text{en bij } 135^{\circ}—140^{\circ}. \end{array} \right.$
vierde „	0,0004 „	0,0004 „	0	
som				<u>0,1792 gr..</u>

Deze som beantwoordt aan een verlies van 8,47 p.c. dus met een gehalte aan gemakkelijk vrijkomende zuurstof van 8,47 p.c. (als vroeger medegerekend, de sporen water en salpeterzuur, wellicht voorhanden). Zooals volgt uit de geringe toename in gewicht van de buis met chloorcalcium rechts (*b*) den eersten en tweeden dag (de volgende dagen kunnen buiten rekening worden gelaten met 't oog op de temperatuur van bijkans 100° bereikt: in ieder geval heeft het op de uitkomst weinig invloed), heeft de hoeveelheid water (en vrij salpeterzuur) in de zwarte stof wellicht aanwezig, geringe beteekenis. En dit nog minder, als in aanmerking wordt genomen, dat in die cijfers nog een waarnemingsfout schuilt. De kleine correctie hiervoor aan te brengen, is niet te geven, zooals b.v. blijkt, wat deze proef aangaat, uit de waarden onder *a* voorkomende, welke laatste mogen beschouwd worden eenvoudig waarnemingsfouten voor te stellen. Ook is de buis met chloorcalcium rechts (*b*) niet geheel vergelijkbaar met de buis links (*a*), daar de omstandigheden niet genoegzaam overeenstemmen, ook wat betreft de meer of min hermetische sluiting met de verdere buizen, die nu en dan een weinig werd gestoord (zooals men reeds vroeger deed opmerken).

Het verschil in gemakkelijk vrijkomende zuurstof, gevorderd door de formule  $2 Ag_3 O_4$ ,  $Ag NO_3$ , zijnde 8,46 p.c. en dat gevonden 8,47, is ook zóó gering, dat, zich houdende aan deze formule, die thans ten minste is aan te nemen, het besluit, ook na de gegevens dezer proef, gerechtvaardigd is, om het lichaam van RITTER te beschouwen als *watervrij*, namelijk vrij van water als werkelijk bestanddeel van het molecuul. Als er nog een argument noodig ware ten voordeele der afwezigheid van water als integreerend bestanddeel van het molecuul, dan zou men nog kunnen wijzen op die merkbare *vermindering* der vermeerdering in gewicht der buis met chloorcalcium, sedert de *caoutchouc*-buisjes als verbindingsmiddel der buizen zijn verplaatst door de buizen te doen *in-slijpen* (zie de Eerste Verhandeling.). Tot nog toe werd niet gewaagd van de vermindering in gewicht der bereiding n° 24 gedurende het bewaren, van den dag der bereiding af (niet medegerekend den tijd noodig, om eenig water, hechtende aan de kristallen, te doen opnemen onder den exsiccator, gedurende welken tijd overigens ook een weinig zuurstof (oxygène excédant) zou kunnen vrijkomen). Wat dit punt betreft, verwijst men naar het volgende hoofdstuk „over de spontane ontleding” van het lichaam. Er worde slechts aan toegevoegd, dat dit aan de aandacht niet is ontgaan, zoowel in de laatste proef als in de voorgaande proeven; maar dat in 't algemeen deze bron van fouten uiterst gering is.



Nog is een punt te behandelen met een enkel woord. Wordt de zwarte kristallijne stof na *verhitting* aan zich zelve overgelaten, dan *schijnt* het te zijn voorgekomen, dat de ontleding *voortging*, wel in veel mindere mate dan bij verwarming het geval is, maar toch ook sneller dan anders bij gewone temperatuur geschiedt (zie in de laatste proef de vermindering van 0,0003 gr.).

Nu zoo goed als zeker is gebleken, dat het lichaam van RITTER vrij is van water als integreerend bestanddeel (waarmede men hier wil te kennen geven, kristalwater of constitutiewater), is het wel veroorloofd, om aan dit laatste hoofdstuk toe te voegen, dat de kolossale verschillen der vroeger gemelde waarnemers (zie hierover ook de Eerste Verhandeling), gevonden voor het gehalte aan water, het meer of min waarschijnlijk maakte, in verband met het betrekkelijk geringe gehalte, dat de zwarte verbinding geen water bevat als werkelijk bestanddeel.

En dan hebben zilverzouten minder kans om kristalwater te bevatten, terwijl de kristallijne stof onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium den glans volkomen behoudt gedurende maanden. Dat het water constitutie-water zou zijn, in strengen zin opgenomen, was al weinig waarschijnlijk. Beschouwt men het lichaam van RITTER eens voor een oogenblik als een moleculaire verbinding van  $2 Ag_3 O_4$  en  $Ag NO_3$  (of van een ander zilveroxyde, zooals de andere onderzoekers hebben gegeven, en zilvernitraat), dan zou het nog duidelijker kunnen zijn; maar hetzij herhaald, de structuur van het lichaam van RITTER is nog steeds een op te lossen vraagstuk.

*Quantitatieve bepaling van stikstof*, naar de methode van DUMAS (der bereiding N°. 24 met een concentratie van 200 gr.). Naar de methode Dumas, gewijzigd voor het doel <sup>1)</sup>, werd een hoeveelheid van 1.598 gr. der stof ontleed, gevende 18 c.c. stikstof (temperatuur 6,9°, en barometer 758,5 mm.) of 1.36 pct. (de theorie eischt 1.48 p. c. volgens de formule  $2 Ag_3 O_4, Ag A_2 O_3$ ).

Bij wijze van contrôle werd stikstof bepaald van zilvernitraat (zoowel gedroogd als gesmolten) onder overigens dezelfde omstandigheden. Als gemiddelde van drie bepalingen werd gevonden 7.75 pct., terwijl de formule bij  $NO_3$  eischt 8.26 p. c., bij gevolg eveneens een weinig *beneden* dat door de theorie gevorderd, zijnde dit 0.51 p.c. Berekent men het gevonden stikstofgehalte voor de zwarte zilververbinding op dat van zilvernitraat, bij wijze van ver-

<sup>1)</sup> I. c. p. 9.

gelijking ( $1.48; 8.26 = 1.37 : x; x = 7.6$  ongeveer) dan wordt gevonden 7.6 pct. (in plaats van 8.26 pct.), dus zoo ongeveer hetzelfde. Bij bepaling van stikstof met kopergaas (al het andere hetzelfde zijnde), in plaats van herleid koperoxyde in korrels, werd als gemiddelde van vier bepalingen een verschil gevonden van ongeveer 0.3 p.c. *beneden* de theoretische hoeveelheid voor zilvernitraat. De methode van DUMAS geeft het stikstofgehalte veelal een weinig te hoog, en er moet zich dus hier een kleine fout voordoen, waarvan de oorzaak onbekend is. Ook daarom is de methode ter bepaling der stikstof van de zwarte zilverbinding als *zilvernitraat*, aan te bevelen.

*Over de ontleding van de zwarte kristallijne zilververbinding bij gewone temperatuur*, (anders gezegd, spontane ontleding of zelfontleding) Het volgende sluit zich aan hetgeen vroeger in dezen zin is medegedeeld (zie de Eerste Verhandeling). In de volgende opgave is gegeven onder *c, d, f, g, i* en *j*, achtereenvolgens:

- het nummer der bereiding;
- de concentratie;
- het aantal dagen, dat de stof aan zich zelve was overgelaten;
- de hoeveelheid stof;
- het gewichtsverlies in den gegeven tijd;
- en eindelijk dat verlies, berekend per gram en per week.

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N <sup>o</sup> . 14	1000 gr.	64 dagen	2.37 gr.	0.0277 gr.	0.0013 gr.
„ 19	500 „	56 „	3.747 „	0.0076 „	0.00026 „
„ 20	400 „	60 „	3.147 „	0.0044 „	0.00016 „
„ 12	300 „	60 „	0.96 „	0.0028 „	0.00017 „

Zooals op nieuw blijkt, gaat de spontane ontleding voort, zij het dan ook langzaam, dit laatste is vooral het geval bij de laatste drie bereidingen. Neemt men b.v. die van 0.00016 gr. per gram en per week, dan zouden worden vereischt voor een totale ontleding (1 gr. kan geven 0.08461 gr. gemakkelijk vrijkomende zuurstof naar de formule  $3 Ag_2 O_{.5} O. Ag N O_3$ ), ongeveer 529 weken, zij dit 10 jaren (wat betreft de gemakkelijk vrijkomende zuurstof of l'oxygène excédant); wel te verstaan verondersteld, dat de ontledingssnelheid van 0.00016 gr. dezelfde blijft, welk laatste niet al zoo is (aangezien de omstandigheden bij voortdurend veranderen).

In de volgende opgaven, die betrekking hebben op nieuwe bereidingen (met een andere concentratie), dient te worden opgemerkt (evenals vroeger bij andere nieuwe bereidingen), dat de stof eener nieuwe bereiding in den aanvang in gewicht kan verliezen en betrekkelijk nog al, door verlies van een weinig water (dat was teruggebleven na wassching met water); de grootste hoeveelheid water was overigens reeds verwijderd bij staan onder een exsiccator., Daar de kristallen een aaneengesloten massa vormen met vlakken als gepolijst, verliezen zij het na wasschen aanhangende water zeer snel, en zeer gemakkelijk (onder den exsiccator), de hoeveelheid waarvan overigens gering is (omdat het water weinig adhaesie vertoont); en de kristallen reeds van de grootste hoeveelheid water waren ontdaan bij de behandeling met filtreerpapier.

De bereidingen geschieden zonder neutralisatie (*a*), terwijl de kristallen zoo snel mogelijk werden gewasschen en gedroogd (*A*) (zie de *Eerste* Verhandeling); dat trouwens het geval is met alle bereidingen, die zullen ter sprake komen.

De volgende tabellen maken één geheel uit met die, vroeger gegeven in de *Eerste* Verhandeling. Men heeft alzoo een overzicht der spontane ontleding van bereidingen met concentraties van 1000 gr. tot en met 100 gr. per liter.

De gegevens zijn op dezelfde wijze aangeduid als bij de vorige reeksen der *Eerste* Verhandeling <sup>1)</sup>, en die zoo even vermeld, overigens met bijvoeging van *e*, *f* en *h*; onder *e* is gegeven de datum der bereiding, onder *f* de datum der weging, en onder *h* de vermindering in gewicht (terwijl de stof zich nog bevindt op het horloge-glas; onder *i*, is de stof overgebracht in het stofbuisje met glazen stop).

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 22	200 gr.	7 Sept.	7 Sept.	5,7136 gr.	—	—	—
		9	„	—	—0,0183 gr.	—	—
		9	„	—	—0,0002 „	—	—
		10	„	—	0	—	—
		1	Oct.	4,1226 „	—	—0,0002 gr.	0
		11	„	—	—	0	0
		11	Nov.	2,4928 „	—	—0,0007 „	—0,0001 gr.

<sup>1)</sup> Verhand. d. Kon. Akad. v. W. te Amsterdam (*Eerste* Sectie). Deel III, N°. 8, p. 28 (1896).



<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 24	200 gr.	6 Nov.	6 Nov.	6,0029 gr.	—	—	—
		7	„	—	—0,0001 gr.	—	—
		8	„	—	+0,0004 „	—	—
		8	„	—	—0,0002 „	—	—
		9	„	—	0	—	—
		12	„	5,9849 „	—	0	—
		20	„	3,8613 „	—	—0,0007 gr.	—0,0001 gr.
		3 Dec.		3,1652 „	—	—0,0007 „	—0,0001 „

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 25	200 gr.	25 Nov.	25 Nov.	5,7882 gr.	—	—	—
		26	„	—	—0,0024 gr.	—	—
		27	„	—	—0,0001 „	—	—
		28	„	—	0	—	—

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 26	200 gr.	27 Nov.	27 Nov.	6,0282 gr.	—	—	—
		28	„	—	—0,0238 gr.	—	—
		29	„	—	—0,0002 „	—	—
		30	„	—	0	—	—

<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
N°. 23	100 gr.	1 Oct.	2 Oct.	3,709 gr.	—	—	—
		3	„	—	—0,0001 gr.	—	—
		4	„	—	0	—	—
		11 Nov.		2,0453 „	—	—0,0003 gr.	0

De twee laatste bereidingen waren niet lang geleden vervaardigd, zooals trouwens kan blijken, en de stof was nog niet overgebracht in een stofbuisje.

Het kan zich voordoen, dat nog een weinig waschwater is te verwijderen (zie b.v. N°. 26 onder *h*).

De ontledingssnelheid, vooral goed te leeren kennen door de gegevens onder *j* (berekend dan op 1 gr. stof en 7 dagen), is zoo ongeveer even groot voor bereidingen met concentraties van 1000 gr. zilvernitraat, tot en met 100 gr. per liter. En nagenoeg hetzelfde zou kunnen gezegd worden van produkten van bereidingen met neutralisatie der oplossing gedurende de electrolyse. Maar wellicht, ongerekend kleine verschillen, die zich in deze gevallen vertoonen (zie ook hieromtrent de Eerste Verhandeling).

Men meende een oogenblik, te kunnen slagen in de bereiding der zwarte kristallijne verbinding in een stabielen toestand, zoodat deze bij gewone temperatuur niet zou worden ontleed (dus niet

onderhevig zijnde aan een spontane ontleding); maar dit is niet mogen gelukken, al schijnt het bijkans te zijn bereikt. De mate van zelfontleding is namelijk zeer beperkt betrekkelijk, vooral in sommige gevallen, maar niet, wat men zou kunnen heeten, „tot nul herleid”. Men verwijst nogmaals tevens naar de Eerste Verhandeling dienaangaande. Toch blijft nog altijd mogelijk, dat de spontane ontleding, tot een zeer geringen graad herleid (sommige onderzoekers zagen de kristallen betrekkelijk snel tot poeder vervallen), is toe te schrijven aan een kleine hoeveelheid bijmengselen (aanwezigheid van eenig water, salpeterzuur en zilvernitraat; allen in vrijen staat). En dat vooral, omdat de betrekkelijke ontledings-snelheid met oplossingen van verschillende sterkte zekere verschillen schijnt te vertoonen, al zijn deze ook gering (zie boven). In ieder geval heeft men zich te houden aan de bestaande gegevens, en moet het lichaam van RITTER vooralsnog worden beschouwd als te zijn onderhevig aan zelfontleding (ontleding bij gewone temperatuur).

Nog een opmerking. Men zou wel eens kunnen beweren, dat het voortdurend kleine verlies is toe te schrijven aan het ontwijken van eenig water; maar dit zou toch niet aangaan, vooral in verband met de proeven die zijn gedaan onder verwarming der stof (zie deze).

*Uitvoerige analyse der zwarte kristallijne stof van bereiding No. 22, met een concentratie van 200 gr..* Wat betreft de bepaling van gemakkelijk vrijkomende zuurstof, deze geschiedde onder zulke omstandigheden, dat men zich eenig denkbeeld zou kunnen vormen van de wijze waarop de 5 O zijn verbonden in het molecuul, waarvan reeds bij herhaling sprake was (hierover later uitvoerig). Om die reden werd de V-buis met stof zeer langzaam verhit, en overigens te werk gegaan, als later wordt medegedeeld.

*Wijze van verhitting.* Langzaam verhitten, dat beteekent hier, langen tijd verhitten onder de ontledingstemperatuur, deze laatste verondersteld te zijn die, overeenkomende met een snelle ontleding (bij wijze van ontploffing); en daarom, lang verhitten bij de temperatuur, waarbij de ontleding noemenswaardig is aangevangen. Een samengaan dezer twee factoren betreffende de wijze van verwarming, maakt het mogelijk, om het molecuul te ontdoen van een zijner zuurstof-atomen (5 O), zóó langzaam bijkans, als men zulks verlangt. (Het schijnt wel, dat men een wijziging van het molecuul moet aannemen, ingeval langen tijd wordt verhit, en wel betrekkelijk ver beneden de ontploffingstemperatuur. Toch blijft altijd nog mogelijk,

dat onder deze omstandigheden sporen salpeterzuur, water, enz. zijn geëlimineerd. Trouwens is de hoeveelheid zóó gering, dat deze niet is te bepalen; anders gezegd, de samenstelling blijft zoo goed als onveranderd.

Reeds in den aanvang van ons onderzoek betreffende het lichaam van RITTER werd het denkbeeld geboren, dat het wellicht mogelijk ware, om de snelheid van ontleding te vertragen, uitgaande van het beginsel, dat een langdurige verhitting onder de ontledings-temperatuur (in enkele gevallen ook met betrekking tot de vorming van verbindingen), en wel vooral in de nabijheid der ontledings-temperatuur (of die van verbinding in andere gevallen), slechts de ontleding (of verbinding) zou kunnen bevorderlijk zijn en tevens wijzigen. Het werd zelfs mogelijk geacht, op die wijze smeltpunt en kookpunt van stoffen een weinig te verlagen, dat in den grond hetzelfde is. Hoe meer men toch nadert tot de zoogenaamde ontledingstemperatuur (in het geval, dat ons bezig houdt is eerder hiervoor de temperatuur van ontploffing te nemen), des te grooter wordt het aantal moleculen met betrekkelijk meer levende kracht, de laatste meer of min overeenkomende, of beantwoordende aan die bij de ontledingstemperatuur voorkomende (hier heeft men dus *niet* op 't oog de gemiddelde snelheid der moleculen); en een langdurig verhitten zou dan door het leveren telkens van een zeker betrekkelijk aantal moleculen met meer snelheid, wellicht onbekende vereenigingen van moleculen kunnen opheffen, bij een betrekkelijk sneller verhitten niet wel mogelijk, en alzoo een physisch, phys-chem. of chemisch proces eenigermate kunnen worden gewijzigd.

In het onderhavige geval; werd reeds aangevangen met de stof in de V-buis te verhitten gedurende geruimen tijd bij 50°—55°, en dat, niettegenstaande bekend was, dat onder deze omstandigheden geen merkbare ontleding zou intreden. Men nam, met andere woorden, aan, dat zelfs, indien er geen merkbare ontleding plaats had, desalniettemin de stof tot het ontledingsproces zou kunnen worden voorbereid, als gevolg van een langdurig verhitten. En het heeft eenigermate den schijn, als of dit door de proef is bevestigd.

*Toestel.* Dezelfde toestel, die in deze verhandeling vroeger werd beschreven, deed dienst bij alle quantitatieve bepalingen.

*Quantitatieve bepaling der vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant).* Deze geschiedde als vroeger, te weten langs indirecten weg, dat de nauwkeurigste uitkomsten oplevert.



*Quantitatieve bepaling der stikstof.* Hier werd dezelfde weg gevolgd als vroeger, behoudens eenige kleine wijzigingen. Na de vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) te hebben verwijderd, wordt in de V-buis eenig water gedaan (en dit eenige malen herhaald), vervolgens de oplossing ingedampt op een waterbad (daarna in de waterstof) en gewogen; dit leert de *stikstof* kennen. Bij de analyses, voorkomende in de Eerste Verhandeling, lieten de kristallen wat stofdeeltjes los in suspensie, dat een filtreeren noodig maakte; maar hier deed zich dit niet voor, zoodat de oplossing als zoodanig (zonder filtratie) kan worden ingedampt en gewogen. Eenige contrôle was overigens niet overtollig, en het gewogen zilvernitraat, werd behandeld met (gewonen) abs. alcohol, en de oplossing afgeschonken van het terugblijvende, dat eenige malen is te herhalen. Slechts sporen zilveroxyde  $Ag_2 O$  blijven terug (die aanvankelijk waren opgelost in het water). Alvorens de alcoholische oplossing te verdampen, verdient het aanbeveling, om aanvankelijk eenig water te doen in het glazen schaalje, anders vertoonen zich efflorescenties van het zout, dat wel eens de nauwkeurigheid der uitkomst zou kunnen schaden. De oplossing werd geplaatst buiten toetreding van licht (onder een exsiccator). Men ontmoet hier een bron van fouten, daarin bestaande, dat van het zilveroxyde  $Ag_2 O$  wordt herleid, overigens in zeer geringe hoeveelheid, onder den invloed van den alcohol. Later komt men hierop terug. In het geval, dat ons bezig houdt, oefent dit geen invloed uit op de verkregen getallenwaarde, aangezien men slechts te doen heeft met sporen zilveroxyde. Maar, zooals later zal blijken, is het toch wel niet geoorloofd, om de massa na verwijdering der vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) in plaats van met water, uit te trekken met abs. alcohol. Zie „bepaling van zilver.”

*Bepaling in hoeveelheid van zilver.* De hoeveelheid zilvernitraat die wordt gevonden, geeft een deel van het te bepalen zilver, terwijl het overige is te vinden door de weging van het zilveroxyde  $Ag_2 O$ , in de V-buis teruggebleven (na aanvankelijk te zijn bevrijd van het water, en te zijn gedroogd met zorg in een drogen luchtstroom, geplaatst zijnde in het bad met vjlsel, bij steeds klimmende temperatuur, totdat het gewicht niet meer verandert.

Het schijnt niet overbodig er bij te voegen, dat die *symmetrische* V-buizen <sup>1)</sup> geheel zijn van glas (zooals de andere V-buizen, hier in

<sup>1)</sup> Deze *symmetrische* V-buizen, geheel van glas, en van zeer verschillende dimensies zelfs zeer groot), kunnen gemakkelijk worden gevuld met vloeistoffen en vaste stoffen

gebruik, maar overigens niet te wegen). Deze buizen zijn van groot nut, doordien het gebruik van kurken kan worden uitgewonnen (of dat van glazen stoppen). Alhoewel de afmeting in het onderhavige geval betrekkelijk groot is, zoo b.v. wat betreft de V-buis voor de stof in kwestie, zijn ze, met een platina-draad verbonden, zeer gemakkelijk in het behandelen bij het wegen.

Zooeven werd reeds opgemerkt, dat de V-buis, bestemd voor de zilver-verbinding, met twee kleine glazen stopjes kan worden gesloten. Alvorens de buis uit het vijlsel te halen, worden de uiteinden behoorlijk beveiligd voor de stof (van het vijlsel) door ze te omgeven met doek en papier. Uit het vijlsel genomen, wordt de buis eerst afgenomen met een drogen katoenen doek, daarna met een zijden doekje; en vervolgens geplaatst onder een exsiccator. De V-buis wordt alleen aangevat door de hand, behoorlijk voorzien van zijden handschoenvingers.

Het product der bereiding N° 22, waarvan de analyse zal worden gegeven, was zeer kort geleden gemaakt. Dit wil altijd beteekenen, dat is gewacht tot de stof niet meer veranderde in gewicht (staande onder een exsiccator op een horlogeglas; zie vroeger). Toch zou de fout al zeer gering zijn, ook, al had de stof eenige dagen gestaan, namelijk de fout als gevolg van eenig verlies van zuurstof (oxygène excédant). Ook schijnt het product eener bereiding met een oplossing van 200 gr. zilvernitraat eenige voordeelen op te leveren, zoowel wat betreft hoeveelheid als hoedanigheid (wel te verstaan, indien men genoegzaam werkt onder de vroeger gegeven omstandigheden; voor 't oogenblik is dit overigens nog niet experimenteel bewezen).

In de volgende tabel is gegeven onder:

- a.* de hoeveelste dag;
- b.* de temperatuur, waarbij werd verwarmd (dat ongeveer een uur bedroeg);
- c.* het verlies in gewicht der stof;
- d.* dit verlies berekend op 100 gew.d. der stof;
- e.* eenige opmerkingen.

De hoeveelheid stof, waarmede de analyse werd verricht, is op de tabel bovenaan geplaatst.

De toename in gewicht der twee buizen met calciumchloride is

---

(en, in gewone gevallen, vereenigd worden met caoutchouc-buizen). Men laat ze reeds sedert geruimen tijd maken (ongeveer dertig jaar) voor het laboratorium. Vergist men zich niet, dan komen ze sedert eenigen tijd in den handel.

niet in de Tabel opgenomen, ook omdat de proef veel tijd vereischte.

Analyse der bereiding N°. 22 (met een concentratie van 200 gr.), uitgaande van 1,5716 gr. stof. Er werd ongeveer gedurende 1 uur verhit bij iedere temperatuur; veeleer grenzen van temp.). Aan het einde van iedere verhitting, liet men een zeer langzamen stroom (zuivere) lucht doorgaan.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
eerste dag	50°—55°	0	0	) Steeds een zeer langzame luchtstroom door. De toestel is aan beide uiteinden gesloten (aan de buizen met zwavelzuur).
tweede „	60°—65°	0	0	
derde „	70°—75°	0,003 gr.	0,191 gr.	
gestaan	—	0,0012 „	0,076 „	
(tot den volgenden dag)				
vierde dag	70°—85°	0,03 „	1,909 „	Tevens gesloten; gasbellen na 70°.
gestaan	—	0,0012 „	0,076 „	
(tot den volgenden dag)				
vijfde dag	90°—95°	0,0186 „	1,184 „	Open aan een der uiteinden (aan de zijde van den gashouder). Gasbellen na 70°.
gestaan twee dagen	—	0,0002 „	0,013 „	
zesde dag	100°—105°	0,0765 „	4,868 „	Open aan een der uiteinden. Bij ongeveer 53° reeds gasbellen; minder na 90° en niet meer na 100°.
gestaan	—	0	0	
(tot den volgenden dag)				
zevende „	110°—115°	0,002 „	0,128 „	Open aan een der uiteinden. Weinig gas.
achtste „	120°—125°	0,001 „	0,064 „	Open aan een der uiteinden.
negende „	130°—135°	0	0	Open aan een der uiteinden.

Te zamen 1,337 gr. of 8,509 p.c. vrijkomende zuurstof (oxygène excédant) + sporen water + enz..



De *som* van 0,1337 gr. verlies in gewicht moet gelijk zijn aan het oorspronkelijke gewicht der V-buis met stof, verminderd met het gewicht der buis na den laatsten dag, dat uitkwam.

Het is wellicht overbodig, er aan toe te voegen, dat iederen dag opnieuw moest worden aangevangen met verhitten van de temperatuur der omgeving af tot en bij de vereischte temperatuur. Er valt op te merken, dat den zesden dag reeds bij 53° zuurstof vrijkwam.

Ten einde een duidelijker overzicht te hebben van de betrekkelijke hoeveelheid vrijkomende zuurstof, bij verschillende temperaturen vrijgemaakt, geeft men de volgende tabel, waarin tevens het gewichtsverlies (vrijkomende zuurstof) in twee deelen wordt gesplitst. Later zal dit onderwerp uitvoerig worden behandeld; voor 't oogenblik is het voldoende, van daarop de aandacht te hebben gevestigd.

Gewichtsverlies (der V-buis)		
Eerste dag	50°—55°	0
Tweede „	60°—65°	0
Derde „	70°—75°	0.003 gr.
Gestaan (tot den volgenden dag)		0.0012 „
Vierde „	80°—85°	0.03 „
Gestaan (tot den volgenden dag)		0.0002 „
Vijfde „	90°—95°	0.0186 „
Gestaan (twee dagen)		0.0002 „
Zesde „	100°—105°	0.0765 „
Gestaan (tot den volgenden dag)		0 „
Zevende „	110°—114°	0.002 „
Achtste „	120°—125°	0.001 „
Negend. „	130°—135°	0 „
Te zamen		0.1337 gr.

Deelt men 0.0795 door 0.0542, dan wordt gevonden  $\frac{795}{542} = 1.466$ , zijnde bij gevolg ongeveer 1.47, dat betrekkelijk niet veel verschilt van 1.5; of, anders gezegd, de verhouding der twee hoeveelheden zuurstof zou die zijn van 1 : 1.5 of 2 : 3. (Zie pag. 25).

*Stikstof.* Het terugblijvende werd met water uitgetrokken (wel zesmaal), en erlangd 0.2852 gr. *zilvernitraat* (zie correctie

later). Maar dit bevat een weinig zilveroxyde  $Ag_2 O$ , en daarom werd de massa behandeld met (gewonen) abs. alcohol, vervolgens afgeschonken, en de alcohol met water verdampt (onder een exsiccator, bij afsluiting van licht). Er bleef terug 0.28 gr. *zilvernitraat*, of 17.816 pct. (zij dit 17.82 pct.), overeenkomende met 1.47 pct. *stikstof* der stof.

*Zilver*. Genoemde hoeveelheid zilvernitraat bevat 0.17777 gr. zilver, zij dit 0.1778 gr. of 11.3 pct. zilver (zijnde genomen, evenals vroeger,  $O = 15.96$ ;  $N = 14.01$ ;  $Ag = 107.66$ ).

Hetgeen terug blijft, na uittrekken met water, werd met veel zorg gedroogd (in de V-buis) door het aanvankelijk bij ongeveer  $50^\circ$  te verhitten in een drogen luchtstroom, daarna bij steeds klimmende temperatuur, tot het gewicht constant bleef. Aldus te werk gaande werd gevonden 1.1548 gr. zilveroxyde of 73.467 pct., zij dit 73.47 pct. van dit oxyde, overeenkomende met 68.397 (zij dit 68.4) pct. zilver. De totale hoeveelheid zilver op 100 gew.-d. der stof bedraagt bij gevolg:

	11.3 van het zilvernitraat
	68.4 van het zilveroxyde
Som	<hr/> 79.7 pct. <hr/>

*Resumtie, en aan te brengen correctie*. Er werd dus op 100 gew.-d. stof aangetroffen:

vrijkomende zuurstof	8.51
zilvernitraat	17.82
zilveroxyde	73.47.

Dit stemt overeen met:

	8.51 vrijkomende zuurstof
	1.47 stikstof
79.7	{ 11.3 zilver van het salpeterzuurzilver
	{ 68.4 zilver van het zilveroxyde
som	<hr/> 89.68, <hr/>

zoodat er overblijft voor „terugblijvende zuurstof”:  $100 - 89.68$

= 10.32 pct.; en bij gevolg is de samenstelling op 100 gew.-d. van het lichaam (zie een weinig verder over de nog aan te brengen correctie):

	79.7	zilver
	1.47	stikstof
18.83	{	8.51 vrijkomende zuurstof
	{	10.32 terugblijvende zuurstof
<hr/>		
som	100.	

De formule eischt:

	3	Ag <sub>2</sub> O, 5 O, Ag N O <sub>3</sub>
	79,91	zilver.
	1,49	stikstof.
18,6	{	8,46 vrijkomende zuurstof.
	{	10,14 terugblijvende zuurstof.
<hr/>		
	100.	

Berekent men de terugblijvende zuurstof uitgaande van de gevonden hoeveelheid *zilvernitraat* en *zilveroxyde*, dan wordt verkregen 0,0791 gr. zuurstof van het nitraat, en 0,0797 gr. zuurstof voor die van het zilveroxyde, dus bedragende te zamen 10,11 p.c. der stof. Volgens de formule (zie deze) zijn deze hoeveelheden zuurstof genoegzaam aan elkander gelijk.

Maar er is nog een correctie aan te brengen, daaruit voortkomende, dat er een weinig zilveroxyde wordt opgelost, wanneer de massa (in de V-buis) wordt behandeld met water. Deze hoeveelheid kon geacht worden te bedragen 0,0052 gr. = 0,2852 — 0,28 gr. (zie vroeger); er werd evenwel langs directen weg gevonden 0,0045 gr. Dit geeft dan voor het zilveroxyde 73,79 p.c. (in plaats van 73,47, en voor het zilver van dit oxyde 62,69 p.c. (in plaats van 68,4). Dienovereenkomstig heeft men op 100 gew.d. van het lichaam:

68,69	{	79,99 zilver
11,3	{	1,47 stikstof.
		8,51 vrijkomende zuurstof
		10,03 terugblijvende zuurstof
<hr/>		
		100.

Door de terugblijvende zuurstof te berekenen van het verkregen



zilvernitraal en de hoeveelheid zilveroxyde, wordt gevonden 10,12 (in plaats van 10,03).

Vooraf uit de hoeveelheid vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant) volgt, in verband met de formule, dat de hoeveelheid water in het lichaam aanwezig wel zeer gering zal zijn.

Deelt men de hoeveelheid zilvernitraat in die van het zilveroxyde, beide gevonden, dan heeft men:

$$\frac{73,79}{17,82} = 4,14,$$

en volgens de formule:  $\frac{693,84}{164,55} = 4,08$ , dus een verschil opleverende van 0,05.

Aangenomen, dat de hoeveelheid zilvernitraat iets te laag is, kan die van zilveroxyde een weinig te hoog zijn uitgevallen (zie later, en den weg gevolgd bij de berekening); in ieder geval is het verschil betrekkelijk gering. Dit volgt overigens daaruit, dat de som is van:

vrijkomende zuurstof	8,51	
zilvernitraat . . . . .	17,82	} 91,29
zilveroxyde . . . . .	73,47	
	<hr/> 99,8	

zonder gemelde correctie te hebben aangebracht. Met deze correctie heeft men:

vrijkomende zuurstof	8,51	
zilvernitraat . . . . .	17,82	} 91,61
zilveroxyde . . . . .	73,79	
	<hr/> 100,12	

als 't ware te beschouwen uit te drukken zuiver empirische uitkomsten.

Aangezien de vrijkomende zuurstof (l'oxygène excédant), sporen water enz. medegerekend, op indirecte wijze is bepaald, volgt er uit, dat de som van zilvernitraat en zilveroxyde is:

vrijkomende zuurstof . . . . .	8,51
zilvernitraat + zilveroxyde	91,49
	<hr/> 100.

De scheiding dezer twee stoffen veroorzaakt een kleine fout, door-

dien eenig zilveroxyde wordt opgelost (dat de bepalingen samengestelder maakt). Ook blijft het zilveroxyde terug als een sponsachtige massa (na verwijdering van zilvernitraat, en in den aanvang van vrijkomende zuurstof), die wel wat zilvernitraat zal terughouden. Daardoor zou dan de hoeveelheid zilvernitraat wat te laag, en die van zilveroxyde iets te hoog wezen: waaruit dan weder volgt, dat de stikstof een weinig te laag zal uitvallen en het gehalte aan zilver te hoog. In ieder geval blijkt uit al het voorgaande, dat de gevolgde methode van analyse weinig te wenschen schijnt over te laten.

*Over de verschillende wijzen van ontleding van het zwarte lichaam, met betrekking tot de ontledings-snelheid. Voorbeeld van een zeer langzame ontleding (zie pag. 31).*

Zooals is gebleken in deze Verhandeling, evenals in de vorige, kan de ontleding plaats hebben;

1° zeer snel, bij wijze van ontploffing; en

2° integendeel zeer langzaam, en, om het zoo uit te drukken, zoo langzaam als men wil.

In de volgende tabel is een voorbeeld gegeven van een buitengewoon langzame ontleding, want de stof is niet minder dan 18-maal verhit, waarvan 14-maal met een betrekkelijk noemenswaardig verschil.

Men heeft onder *a*, *b* en *c* gegevens geplaatst, overeenkomstig aan die van vroeger (zie p. 19).

Er werd ongeveer 1 uur verhit bij iedere temperatuur; maar het vereischte minstens denzelfden tijd om die te bereiken.

Naast het woord „gestaan” (s) is aangegeven het gewichtsverlies tusschen de twee op elkander volgende dagen van verhitting.

De betrekkelijk groote verliezen in gewicht zijn onderstreept, evenals zulks werd gedaan in de voorgaande analyse van dezelfde bereiding (p. 21).

*Gedeeltelijke analyse van dezelfde bereiding No. 22 (concentratie 200 gr.); uitgaande van 1.6085 gr. stof.*

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1.	60°—65°	0.0065 gr.	} 0.062 gr.
s.	—	0.0004 „	
2.	70°—75°	0.0161 „	
3.	70°—75°	0.0098 „	
4.	70°—75°	0.0292 „	
s.	—	0.0002 „	} 0.0145 „
5.	70°—75°	0.0073 „	
s.	—	0.0004 „	
6.	70°—75°	0.0028 „	
s.	—	0.0003 „	
7.	70°—75°	0.0017 „	} 0.0599 „
8.	70°—75°	0.0015 „	
s.	—	0.0003 „	
9.	80°—85°	0.0031 „	
10.	90°—95°	0.0222 „	
11.	90°—95°	0.0051 „	} 0.0599 „
s.	—	0.0003 „	
12.	100°—105°	0.025 „	
s.	—	0.0003 „	
13.	110°—115°	0.0012 „	
s.	—	0.0003 „	} 0.0599 „
14.	120°—125°	0.0003 „	
s.	—	0.0002 „	
15.	130°—135°	0.0006 „	
s.	—	0.0002 „	
16.	130°—135°	0.0006 „	} 0.0599 „
17.	130°—135°	0.0002 „	
s.	—	0.0002 „	
18.	130°—140°	0	

som 0.1364 gr. of 8.48 pct.

Gedurende den eersten dag werd verhit onder doorgaan van een zeer langzamen stroom (zuivere) lucht. Den tweeden dag werden de twee uiteinden der twee V-buizen (met zwavelzuur) gesloten. Later werd slechts een dezer buizen gesloten (en wel aan de zij van den gashouder; zie vroeger de beschrijving van den toestel). Nadat was verhit, liet men steeds een zeer langzamen stroom (zuivere) lucht doorgaan.

De totale hoeveelheid van 0.1364 gr. vrijkomende zuurstof (+ sporen water + etc.) komt overeen met 8.48 p. c., een uitkomst



die genoegzaam dezelfde is als bij de vorige analyse, dezer bereiding (overigens onder eenigszins andere omstandigheden). Bij de tweede analyse werd zeer lang verhit bij  $70^{\circ}$ — $75^{\circ}$ . Het meest sterk sprekende verschil is wel, dat in de tweede analyse de zuurstof gemakkelijker scheen vrij te komen in de eerste phase der ontleding. Toch blijkt uit de resultaten der analyse vrij duidelijk, dat alle zuurstof in het molecuul niet verkeert onder dezelfde omstandigheden, al kunnen de omstandigheden merkbaren invloed uitoefenen op de hoeveelheid zuurstof, die vrijkomt bij dezelfde temperatuur (zie vroeger over de ontleding bij wijze van ontplotting, en ook later).

Bij vergelijking der waarde van 0.062 gr. met die van 0.0145 gr. (welke laatste hoeveelheid noodwendig was vrijgekomen als gevolg der ontleding van een andere phase)  $+ 0.0599$  gr. = 0.0744 gr., vindt men als quotiënt  $\frac{7.44}{5.99} = 1.24$ . Om 1.5 te zijn, zou de waarde worden geeischt van 0.05436 (in plaats van 0.062). De groepeeringscijfers is overigens meer of min willekeurig, ook in het eerste voorbeeld (p. 21), en men wil daarop volstrekt niet blijven staan. Overigens is het zeer waarschijnlijk (altijd verondersteld, dat de vrijkomende zuurstof onder verschillende vormen aanwezig is in het molecuul), dat de tweede vorm (ingeval men er twee aanneemt) reeds wordt gedissociëerd onder omstandigheden, waarin de eerste vorm wordt ontleed (reeds zooeven opgemerkt). Dit schijnt vooral duidelijk uit te komen bij het tweede voorbeeld, in zooverre de hoeveelheid van 0.0145 gr. vier dagen vereischte (telken male ongeveer 1 uur, bij  $70^{\circ}$ — $75^{\circ}$ ) om te worden vrijgemaakt.

Men zou kunnen opmerken, dat in het eerste voorbeeld (p. 21) de hoeveelheid van 0.0186 gr. is op te tellen bij de volgende hoeveelheid, dat trouwens wel mogelijk is, maar het verschil tusschen 0.0186 gr. en de daarop volgende betrekkelijk groote hoeveelheid, zijnde die van 0.0765 gr. (bij een temperatuur, die in ieder geval wat hooger is), rechtvaardigt wellicht deze verdeeling, die overigens, als reeds gezegd, niet geheel van willekeur is vrij te pleiten. Tot dusverre schijnt er geen aanleiding te zijn, om drie trappen van eliminatie der vrijkomende zuurstof aan te nemen.

Mocht het door andere proeven worden gestaafd, dat een *aanvankelijk* verhitten bij een betrekkelijk *lage* temp. (zij dit bij  $50^{\circ}$ — $55^{\circ}$ ), daarna de wijze van ontleding verandert, dan zou dit kunnen worden verklaard door te veronderstellen, dat onder deze omstandigheden sporen *water* (wellicht ook sporen salpeterzuur enz.) worden verwijderd; dat trouwens slechts een veronderstelling zou

wezen. In ieder geval schijnt deze wijze van verhitten, ten minste voorloopig, aanbeveling te verdienen. Men begrijpt overigens, dat deze soort van proeven in staat zijn, licht te verspreiden betreffende de structuur van het zwarte kristallijne lichaam, daar deze zeer nauw samenhangt met de temperaturen, waarbij de vrijkomende zuurstof (bij gedeelten) zou ontwijken (te weten bij genoegzaam constanten druk).

*Gedeeltelijke analyse der bereiding No. 23, met een concentratie van 100 gr. zilvernitraat; uitgaande van 1,6302 gr.*

Het doel dezer gedeeltelijke analyse was, om nog vollediger den invloed te leeren kennen der concentratie op de samenstelling van het product der bereiding (wel te verstaan met betrekking tot nevenbestanddeelen aanwezig, aangezien de zwarte kristallijne stof steeds optreedt in den vorm van octaëders, en zoo meer, en dus wel een en dezelfde stof is. De proef zou tevens eenigermate kunnen strekken tot nadere kennis van het gehalte der stof aan water.

De analyse werd gedaan met denzelfden toestel.

Men vindt onder *a*, *b*, *c* en *d* (zie pag. 4 en volgende) achtereenvolgens, de vermeerdering in gewicht der buis met calciumchloride links, en van een dergelijke buis rechts geplaatst (het meest verwijderd van den gashouder); de vermindering in gewicht der V-buis met de stof; de temperatuur tot welke en bij welke het bad (van kopervijlsel) werd verhit.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
0	0,0182 gr.	0,1521 gr.	ongeveer 46°,
0,0005 gr.	0	0,0028 „	130°—135°.

Geheel onverwacht had de ontleding, bij wijze van explosie, plaats bij ongeveer 46°, waarbij een weinig der stof werd medegevoerd door de zuurstof in het buisje met chloorcalcium, rechts geplaatst. Gedurende de proef werd een zeer langzame stroom (zuivere) lucht doorgelaten.

Verondersteld, dat de zwarte kristallijne stof geen water bevat, dan kan worden aangenomen, dat de vermeerdering in gewicht der buis met chloorcalcium rechts (*b*) slechts is toe te schrijven aan stof, die met den gasstroom bij de snelle ontleding is medegevoerd uit de V-buis. Dit verondersteld zijnde, wordt het verlies van 0,1521 gr. te groot, en dient te worden verminderd met 0,0182 gr., zoodat de werkelijke vermindering in gewicht der V-buis met de stof bij 48° bedraagt:

$$\begin{array}{r}
 0,1521 \text{ gr.} \\
 0,0182 \text{ „} \\
 \hline
 0,1339 \text{ gr. bij } 48^{\circ}.
 \end{array}$$

Dit maakt met de vermindering in gewicht bij  $130^{\circ}$ — $135^{\circ}$ :

$$\begin{array}{r}
 0,1339 \text{ gr.} \\
 0,0028 \text{ „} \\
 \hline
 0,1367 \text{ gr. of } 8,385 \text{ p.c.,}
 \end{array}$$

Zij dit 8,39 p.c., terwijl de formule vordert 8,46 p.c. Bij gevolg is dan iets minder gevonden dan de theorie eischt; en in zeker opzicht beantwoordt deze uitkomst aan de opvatting, dat de zwarte kristallijne stof geen water bevat.

*Concentratie en samenstelling.* Lettende op de vele analyses, gedaan met bereidingen, uitgaande van oplossingen van zilvernitraat van zeer verschillende concentratie (van 500 gr. tot en met 100 gr. zilvernitraat per liter oplossing), is het besluit wel gerechtvaardigd, dat de concentratie weinig of geen invloed heeft op de samenstelling van het product. Dit wil zeggen, op het voorhanden zijn van bijkomende stoffen, want er is slechts sprake van een en dezelfde stof, te weten de zwarte zilververbinding, die optreedt in octaëders.

*De alcohol als oplossingsmiddel voor het zilvernitraat van het mengsel met zilveroxyde.* Proef met bereiding No. 22 (c.c. 200 gr. en 1.6085 gr. stof. (zie p. 26). Het terugblijvende mengsel van zilvernitraat en zilveroxyde, als de vrijkomende zuurstof is ontweken (l'oxygène excédant), werd in de voorgaande analyses behandeld met *water*, deze oplossing ingedampt, en het terugblijvende behandeld met *alcohol*. Deze laatste oplossing geeft na verdampen van het oplossingsmiddel zuiver *zilvernitraat*, en de kleine hoeveelheid zilveroxyde kan bepaald worden (dat aanvankelijk was opgelost geweest in water). Men wenschte nu te weten, of het geoorloofd is, om dit mengsel dadelijk met alcohol te behandelen (in plaats van met water, en daarna met alcohol).

Voor deze proef bediende men zich van het residu van bereiding N°. 22 (conc. 200 gr.) van 1.6085 gr. stof (zie p. 26), zoo goed als zeker een zeer zuiver product (er werd 8.48 p.c. gevonden voor de vrijkomende zuurstof). Het terugblijvende werd overgebracht in een glazen schaalje, en daarin bij herhaling met (gewonen)



abs. alcohol behandeld bij gewone temperatuur (het geheel geplaatst zijnde onder een glazen exsiccator, zonder zwavelzuur). De gedecanteerde vloeistof werd in een ander glazen schaalje gedaan, aanvankelijk wat water bevattende (om redenen vroeger medegedeeld), en bij gewone temperatuur verdampt onder een exsiccator. Bij het overbrengen van de stof (mengsel) uit de V-buis (zijnde 1.472 gr.), bleef iets terug, en 1.4667 gr. kwam terecht in het schaalje. Deze hoeveelheid van 1.4667 gr. van het *mengsel* werd behandeld met alcohol en het zilvernitraat gewogen naar de gegeven methode (en wel bij afsluiting van licht). De bewerking vereischte meer dan een maand. Men ving aan met wegen, nadat viermaal was uitgetrokken. De hoeveelheid zilvernitraat heeft betrekking op 1.4667 gr. van het mengsel.

De hoeveelste maal van uittrekken.	Hoeveelheid zilvernitraat uit- getrokken.	Geheel.
1 <sup>e</sup>	—	—
2 <sup>e</sup>	—	—
3 <sup>e</sup>	—	—
4 <sup>e</sup>	—	—
5 <sup>e</sup>	0,288 gr.	0,288 gr.
6 <sup>e</sup>	0,0009 „	0,2889 „
7 <sup>e</sup>	0,0004 „	0,2894 „
8 <sup>e</sup>	0,001 „	0,2904 „
9 <sup>e</sup>	0,0013 „	0,2917 „

Berekend op 1,4667 gr. van het mengsel, vordert de formule  $3 Ag_2 O, 5 O, Ag N O_3 (= 3 Ag_2 O, Ag N O_3 + 5 O)$  aan zilvernitraat 0,288 gr. Zooals men ziet, neemt de hoeveelheid zilvernitraat steeds toe. De verklaring hiervan is wel daarin te zoeken, dat een deel van het zilveroxyde, maar een zeer klein deel, zal herleid worden en de alcohol geoxydeerd, als gevolg waarvan (ten minste ten deele) azijnzuur ontstaat, dat aanleiding geeft tot wat *azijnzuur zilver*, hetgeen zich vermengt met het zilvernitraat, en waarvan het gewicht vermeerderd. Maar dit is slechts een veronderstelling, die nog dient te worden nagegaan.

Vroeger bediende men zich van alcohol, om het zilvernitraat te bevrijden van een weinig zilveroxyde, dat wat anders is; zoowel, omdat deze bewerking snel verloopt, als dat er sprake is van een zeer geringe hoeveelheid zilveroxyde.

Ook is de fout, zelfs in het eerste geval, betrekkelijk gering. Want

berekend op 1,472 gr. van het mengsel zou als maximum zijn gevonden (met de negende maal van uittrekken 0,2927 gr. *zilvernitraat*, dus afkomstig van 1,6085 gr. stof (zie boven), welke hoeveelheid overeenkomt met 0,02118 gr. stikstof, of 1,5 p.c. (de theorie eischt 1,49 p.c.). En er volgt uit de proef met genoegzame zekerheid, dat het iets te hoog moet wezen.

*Over de wijze van ontleding der zwarte kristallijne stof, in geval deze geschiedt bij wijze van ontploffing.* De zuurstof komt dan op eenmaal vrij of nagenoeg de geheele hoeveelheid (aangegeven onder den naam van „vrijkomende zuurstof”). Hieruit volgt evenwel niet, dat de 5 atomen zuurstof, die de vrijkomende zuurstof uitmaken, betrekkelijk dezelfde scheikundige plaats innemen in het molecuul. De vorming der zwarte kristallijne stof is endothermisch (en bijgevolg de ontleding exothermisch), en dat wel voor de 5 atomen zuurstof, maar wellicht niet in dezelfde mate, zooals min of meer volgt uit vroegere gegevens (zie b.v. die van p. 21 en 26), die trouwens slechts van voorloopigen aard zijn. Men zou zich kunnen voorstellen, dat, ingeval de reactie zeer snel verloopt, er een betrekkelijk groote verhooging plaats heeft in temperatuur, en dat alle vrijkomende zuurstof er deel aanneemt, al vangt de reactie aan met een *deel* dezer zuurstof van het molecuul. De temperatuur kan wel tot 400° stijgen; dit valt niet te zeggen op 't oogenblik.

In geval eener plotselinge reactie, vervalt de kristallijne massa tot *poeder*; uitgezonderd die gedeelten, welke alleen ten deele zijn ontleed. In 't algemeen (werkende b.v. met 1—2 gr. stof in de V-buis) wordt zeer weinig der stof met den zuurstofstroom medegevoerd (en 1 gr. geeft toch volgens de formule bij 0° en 760 mm. 59,16 c.c. zuurstof).

*Verhouding van het zwarte kristallijne lichaam en het zilver, beide afgezet aan de elektroden.* De hieronder volgende gegevens vormen een vervolg op die medegedeeld in de Eerste Verhandeling <sup>1)</sup>, en hebben betrekking op oplossingen ter concentratie van 200 gr. en 100 gr. zilvernitraat in een liter (vroeger werd gewerkt met oplossingen van 100 gr. per liter tot en met 300 gr. zilverzout; zoodat men in dit opzicht een soort reeks van waarnemingen heeft). En is aangegeven (als vroeger) onder;

- a. het nommer der bereiding;
- b. de concentratie der oplossing;

<sup>1)</sup> Zie Eerste Verhandeling p. 35.

- c.* de hoeveelheid der zwarte kristallijne stof;
- d.* die van het zilver;
- e.* de verhouding tusschen zilver en zwarte kristallijne stof, berekend op 100 gew.d. zilver.

De proef duurde 180 minuten, maar de hoeveelheden afgezette stoffen zijn genomen op 90 minuten, als vroeger, dus is door twee gedeeld. De oplossingen werden niet geneutraliseerd.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
No. 22	200 gr.	3,3258 gr.	3,98 gr.	83,5
„ 23	100 „	2,025 „	2,43 „	83,3.

De theorie vordert 87,6 op 100 gew.d. zilver. Maar, gelijk men reeds in de Eerste Verhandeling deed opmerken, er komt wat zuurstof (wel secundair) vrij, dat reeds een verschil ten gevolge heeft tusschen theorie en verkregen uitkomst.

*Overzicht van alle analyses der zwarte kristallijne stof*<sup>1)</sup>. *A* wil zeggen, dat het product is gewasschen en gedroogd, zoo snel mogelijk; en *a*, dat de oplossing niet werd geneutraliseerd. Ingeval langdurige aanraking plaats had met water, is dit aangegeven door *B*<sub>1</sub> en, als de oplossing werd neutraal gehouden, door *b*. Het nummer der bereiding is opgegeven, verder de graad van concentratie der oplossing van zilvernitraat, die diende bij de bereiding. Daarenboven is opgegeven het gehalte op 100 gew.d. der zwarte stof aan *zilver*, *stikstof* en vrijkomende zuurstof (oxygène excédant). Neemt men de som dezer, om die aftrekken van 100, dan geeft het verschil de overblijvende zuurstof (oxygène restant), die met de andere hoeveelheid zuurstof vormt de totale hoeveelheid van dit gas.

Al zijn de uitkomsten in 't algemeen vrij voldoende, zoo dient er toch op gelet, dat de omstandigheden van quantitatieve bepaling en bereiding soms betrekkelijk groote verschillen aanboden. B.v. met betrekking tot de vrijkomende zuurstof geschiedde de ontleding zeer langzaam, of zeer snel, bij wijze van ontploffing.

Gevonden op 100 gew.d. der zwarte kristallijne stof:

<sup>1)</sup> Zie de Eerste Verhandeling p. 20.



*A. a.*

Nommer.	Concentratie.	Zilver.	Stikstof.	Vrijkomende zuurstof.
13	500 gr.	79,48	1,49	8,82
		79,61	—	—
21	500 „	79,71	—	8,73
12	300 „	79,84	1,44	8,58
22	200 „	79,99	1,47	8,51 (p. 22)
22	200 „	—	—	8,48 (p. 26)
22	200 „	—	1,5 (p. 31)	—
24	200 „	—	1,36 (p. 12)	8,48 (p. 5)
24	200 „	—	—	8,57 (p. 7)
24	200 „	—	—	8,62 (p. 8)
24	200 „	—	—	8,47 (p. 11)
23	100 „	—	—	8,39 (p. 29)

*A. b* <sup>1)</sup>

8	300 „	79,62	—	—
10	300 „	79,54	—	—
11	300 „	79,40	—	—

*B. a.* <sup>1)</sup>.

21	500 gr.	79,9
		80,39.

De formule  $3 Ag_2 O$ ,  $5 O$ ,  $Ag N O_3$  ( $= 2 Ag_3 O_4$ ,  $Ag N O_3$ ) vordert <sup>2)</sup> op 100 gew.-d.:

zilver	79.91
stikstof	1.49
vrijkomende zuurstof	8.46
overblijvende zuurstof	10.14

---

100.

*Over het maken der zwarte kristallijne verbinding.* Vroeger <sup>3)</sup> is wel in 't kort een beschrijving gegeven van den weg bij de bereiding gevolgd, maar zonder dienaangaande in eenige bespreking te

<sup>1)</sup> Zie de Eerste Verhandeling, p. 20.

<sup>2)</sup> Zie Eerste Verhandeling: Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie), Deel III. No. 8, p. 21.

<sup>3)</sup> Zie de Eerste Verhandeling, p. 5.

treden. De hoofdgedachte van de gevolgde methode was, om te maken, dat er een *zeer groote hoeveelheid* der zoutoplossing aanwezig zij ter electrolyse; en om betrekkelijk weinig te laten afzetten van de zwarte kristallijne stof. En dat, om gemakkelijk te begrijpen redenen, want, als onder zulke omstandigheden wordt gewerkt (altijd te verstaan met oplossingen, die vrij geconcentreerd zijn, (b.v. van 200—500 gr. zilvernitraat per liter), dan zal

1e de concentratie der oplossing betrekkelijk weinig veranderen;

2e het salpeterzuur, dat vrijkomt als gevolg der electrolyse, zich betrekkelijk gemakkelijk kunnen verdeelen, en de storende invloed van dit zuur betrekkelijk zeer kunnen verminderen, de *ontledingstensie* alzoo worden teruggebracht tot een minimum (betrekkelijk).

Overigens werd gebruik gemaakt van een zeer groote platina-schaal, die als kathode dienst deed, en daarentegen een anode met kleine oppervlakte; omdat de thermo-electrische stroom anders niet krachtig genoeg is, om het ontstaan van betrekkelijk groote kristallen te bevorderen, terwijl de anode zich uitbreidt, naar mate er meer ontstaat van het zwarte lichaam (zijnde dit een goede geleider voor electriciteit).

*Geschiedenis, en litteratuur* <sup>1)</sup> *van het zwarte kristallijne lichaam.* Men wenschte in enkele bewoordingen een overzicht te geven betreffende de ontwikkeling der feiten van ons onderwerp, en dat vooral met 't oog op het gebrekkige aan historische en wetenschappelijke gegevens, zelfs in scheikundige werken van den eersten rang. Een gelukkige uitzondering hierop maakt de „Diet. de Chimie par Wurtz,” zooals zich dat laat verwachten.

Het zwarte kristallijne lichaam werd ontdekt door RITTER in 1804. Maar RITTER schijnt er geen quantitatieve analyse van te hebben gedaan, maar alleen een kwalitatieve, en dan nog wel van weinig beteekenis. Door RITTER werd de verbinding beschouwd als

<sup>1)</sup> De meest belangrijke Verhandelingen met betrekking tot de geschiedenis der zwarte kristallijne zilverbinding worden aangetroffen in:

RITTER: (Gehlen's neues allgem. Journ. d. Chemie, Bd. III, S. 561 (1804), bevattende een brief van R. aan RICHTER).

WALLQUIST: (Förhandl. vid. de Scandiniske Naturforsch. IIIge Möte; Stockholm; Juli, 1842); J. f. pr. Ch. Bd. 31, S. 179.

FISCHER: (KASTNER's Archiv f. d. ges. Naturk. XVI S. 210 (1828); Uebersicht der Arbeiten etc. der Schlesischen Gesellschaft im Jahr 1840); J. f. pr. Ch. Bd. 32, S. 108 (1844); *ibid.* Bd. 33, S. 237 (1844).

MAHLA: Ann. d. Chem. u. Pharn. Bd. 82, S. 289 (1852).

BERTHELOT: Ann. d. Ch. et de Phys. Sér. 5. T XXI, p. 172 (1880).

Zie daarenboven: v. FEHLING N. Handb. d. Chem. art Silber, S. 709 (1893), waar veel litteratuur is opgegeven; en tevens de Eerste Verhandeling in de „Verhand. d. Koninkl. Ak. v. W.” (Eerste Sectie) Deel III, N°. 8, p. 3 (1896).

te zijn *een* peroxyde van zilver. WALLQUIST schijnt de eerste te zijn geweest, die er in 1842 een quantitatieve analyse van verrichtte, maar getuigende van weinig ernst; en meende er uit te mogen besluiten, dat de verbinding in kwestie is een peroxyde van zilver der formule  $Ag_2 O_2$ , steunende daarbij op analytische gegevens, die niet veel vertrouwen verdienen. FISCHER <sup>2)</sup> had trouwens reeds in 1828 bewezen, ten minste beweerd, dat het lichaam van RITTER *stikstof* inhoudt (hetgeen wel ontsnapt zal zijn aan de aandacht van WALLQUIST). Maar deze arbeid, die om zoo te zeggen bijna verborgen bleef, werd gevolgd door andere Verhandelingen van FISCHER in deze richting in 1844. Het is bijkans altijd belangrijk, om de geschiedenis te volgen van eenig scheikundig onderwerp, zelfs als het van den tweeden rang schijnt te zijn, vooral, wanneer het de aandacht van vele scheikundigen trok. Zoo viel GMELIN bij, betreffende het normale gehalte der verbinding aan *stikstof*, maar kon BERZELIUS zich niet vereenigen met de argumenten desbetreffende door FISCHER gegeven. FISCHER liet niet na, daarop te antwoorden, en wel op afdoende wijze (l. c. Bd. 32). Ook schijnt deze scheikundige de eerste te zijn geweest, die de aanwezigheid van *water* aannam in de zwarte kristallijne stof, en de latere onderzoekers zijn hem daarin gevolgd. Het is wel merkwaardig, om te vernemen, hoe FISCHER dit lichaam verhitte bij 100° (l. c. Bd. 33; S. 245) ter bepaling van het water, en hem ontging, dat bij deze temperatuur zuurstof vrijkomt (de l'oxygène excédant); later bewezen door MAHLA. Deze laatste onderzoeker beschouwde tevens zoowel *stikstof* als *water* als te zijn intregreerende bestanddeelen der kristallijne zwarte stof. Maar opmerkelijk is, om dienaangaande zijn twijfel te vernemen door de opmerking, dat hij de meening niet buitengesloten acht, dat zoowel *zilvernitraat* als *water mechanisch* zijn ingesloten, als gevolg der snelle kristalvorming. Toch geeft MAHLA een formule met zilvernitraat en water (zie eenigzins later).

Wat betreft de methoden gevolgd ter quantitatieve bepaling, men zou die bezwaarlijk kunnen mededeelen zonder in bijzonderheden te vervallen en kritiek, dat niet in de bedoeling kan liggen. Merken we daarom slechts op, dat reeds MAHLA het lichaam aanvankelijk verhitte, ten einde het daarna uit te trekken met water, met 't oog op een afzonderen van zilvernitraat; trouwens door hem bepaald als chloorzilver ( $Cl Ag$ ). En wat aangaat de methode van bereiding der zwarte kristallijne zilverbinding, reeds FISCHER

<sup>2)</sup> Door FISCHER zelven medegedeeld in: J. f. pr. Ch. Bd. 32. S. 108 (1844).



bediende zich van een platinadraad als anode en een platinaschaal als kathode.

Men laat thans een opgave volgen der formules <sup>1)</sup> achtereenvolgens aan dit lichaam gegeven, zoowel in den oorspronkelijken (*o.*) als thans gebruikelijken vorm (*g.*):

<i>o.</i>	<i>m.</i>
WALLQUIST $Ag\ O$	$Ag_2\ O_2$ .
FISCHER: aanvankelijk (l. c.	aanvankelijk:
Bd. 32) $\dot{A}g\ \ddot{N} + 2\ Ag_2\ O_5$ ;	$Ag_4\ O_5\ N\ O_3\ Ag$ .
later (l. c. Bd. 33) $\dot{A}g\ \ddot{N} + 4$	later:
$Ag\ O_2 + Ag_2\ (4\ Ag\ O_2 + Ag$	$2\ Ag_2\ O_2 + Ag\ N\ O_3 + H_2\ O$
$O\ N\ O_5 + 2\ H\ O)$ .	
MAHLA: $5\ \ddot{A}g + \dot{A}g\ \ddot{N} +$	$5\ Ag_2\ O_2. 2\ Ag\ N\ O_3 + H_2\ O$
$\ddot{H}$ .	
BERTHELOT: $(4\ Ag\ O_3\ N\ O_5)$	$(4\ Ag_2\ O_3. N_2\ O_5)$ .
$Ag\ O + H\ O$ .	$Ag_2\ O + H_2\ O$ , of wat het-
	zelfde is:
	$[2\ Ag_2\ O_3. Ag\ N\ O_3]^2\ H_2\ O$ .
<i>M. en H.</i>	$2\ Ag_3\ O_4. N\ O_3\ Ag$ .

In het volgende is een poging gewaagd, om de verkregen uitkomsten der proeven met de zwarte kristallijne zilververbinding in 't kort terug te geven.

*Besluit.* Achtereenvolgens zijn ter sprake gekomen:

1. In de eerste plaats de al of niet aanwezigheid van *water*, en is tot dit doeleinde gebruik gemaakt van een inrichting in deze Verhandeling beschreven. <sup>1)</sup> De zwarte stof bevindt zich in een V-buis (die werd verhit in een bad van kopervijlsel), verbonden aan de twee uiteinden met twee buizen met chloorcalcium, enz. Het hoofdverschil met den toestel, die vroeger werd gebruikt, bestaat daarin, dat in den laatsten toestel de voornaamste buizen in elkander zijn *geslepen*. Op die wijze te werk gaande, kan het water met groote nauwkeurigheid worden bepaald. De hoeveelheid water met deze inrichting gevonden is niet noemenswaardig, en bij gevolg is de zwarte kristallijne zilververbinding te beschouwen als vrij te zijn van water <sup>2)</sup>.

Mogelijk is, dat bij eenige onderzoekers een weinig der zwarte stof bij een snelle ontleding, met het gas mechanisch werd mede-

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling p. 4, en tevens de Eerste Verhand. p. 8.

<sup>2)</sup> l. c. 1—13.

gevoerd in de buis, waarin het water b.v. met zwavelzuur werd bepaald, en diensgevolge de bepaling minder juist uitviel.

De *stikstof* kan met een grootere mate van nauwkeurigheid worden bepaald onder den vorm van *zilvernitraat*, zijnde dit direct afgezonderd van de stof (na verwijdering der gemakkelijk vrijkomende zuurstof = oxygène excédant), dan naar de methode van DUMAS <sup>1)</sup>.

Men meent gevonden te hebben, dat het, om in plaats van water te gebruiken *alcohol* als oplossingsmiddel voor het zilvernitraat, niet is aan te bevelen, wijl dan een geringe maar merkbare fout zich voordoet <sup>2)</sup>.

2. De analytische uitkomsten <sup>3)</sup> van bereidingen met oplossingen van verschillende concentraties, hebben de vroeger voorgestelde formule nog nader bevestigd, zijnde die van  $2 Ag_3 O_4$ ,  $Ag N O_3$ . Deze formule is tevens meer of min in overeenstemming met de verhouding der zwarte kristallijne stof en het zilver, beide afgezet aan de twee electroden, nader vervolgd met oplossingen ter concentratie van 200 gr. en 100 gr. per liter <sup>4)</sup>.

3. Een concentratie van 200 gr. zilvernitraat op een liter schijnt eenige voordeelen aan te bieden, (altijd wel te verstaan, werkende onder omstandigheden in de Eerste Verhandeling medegedeeld) ter bereiding der zwarte kristallijne stof, wat betreft zuiverheid en betrekkelijk geringe ontledings-snelheid bij gewone temperatuur <sup>5)</sup>. Het zwarte lichaam werd overigens gemaakt met oplossingen ter concentratie van 1000 gr. tot en met 100 gr. zilvernitraat in een liter. Analysen werden trouwens niet van produkten gemaakt met een grootere concentratie dan 500 gr. <sup>6)</sup>. De invloed van concentratie op de samenstelling schijnt overigens zeer beperkt te zijn <sup>7)</sup>.

De bereiding der zwarte kristallijne stof is eenigszins nader besproken <sup>8)</sup>.

4. Meer of min is een studie aangevangen naar de omstandigheden, waaronder de ontleding kan plaats hebben der zwarte verbinding <sup>9)</sup>. Deze kan geschieden bij wijze van ontploffing (als mo-

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 12.

<sup>2)</sup> l. c. p. 29.

<sup>3)</sup> l. c. 32.

<sup>4)</sup> l. c. p. 31.

<sup>5)</sup> l. c. p. 13.

<sup>6)</sup> l. c. p. 32.

<sup>7)</sup> l. c. p. 32.

<sup>8)</sup> l. c. p. 33.

<sup>9)</sup> l. c. p. 25.

mentaan), maar tevens uitermate langzaam. In geval de ontleding zeer snel plaats heeft, bereikt de gemakkelijk vrij komende zuurstof niet altijd het maximum <sup>1)</sup>.

5. Het heeft meer of min den schijn (bewezen is het volstrekt niet), dat van de 5 atomen zuurstof, die gemakkelijk vrijkomen, dus van 5 O, betrekkelijk gemakkelijk <sup>2)</sup> geëlimineerd worden 2 O (3 O is niet buitengesloten), zoodat dan 3 O overblijven (of 2 O). Dit zou dan aanleiding kunnen geven tot de structuur-formule: 3 Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, 2 O, Ag NO<sub>3</sub> of 3 Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub>. Ag NO<sub>5</sub>. Het vrije zuur van dit zout zou dan wezen: N O<sub>5</sub> H = N O<sub>4</sub>. O H  $\left( \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ O - N - O \end{array} \right) \cdot OH$ , dus een *dioxy*-salpeterzuur.

6. Er is een zeer korte geschiedenis gegeven van het lichaam van RITTER (en van de litteratuur), vooral met 't oog op 't gebrekkige van vele referaten dienaangaande, zelfs in scheikundige werken van den eersten rang <sup>3)</sup>.

In de volgende Verhandeling zal het onderzoek mede zijn gericht op de structuur-formule der zwarte kristallijne stof, en wel in de eerste plaats, door de wijze van ontleding nategaan bij een betrekkelijk lage temperatuur.

Het is zeker wel overbodig, te trachten het gewicht te doen inzien der studie van dit lichaam. In de eerste plaats toch, aangenomen, dat de verbinding is te beschouwen als 2 Ag<sub>3</sub> O<sub>4</sub>. Ag NO<sub>3</sub>, zou zij een *nieuw oxyde* kunnen doen kennen van zilver. Maar waarschijnlijker is wellicht, dat deze is te beschouwen als te zijn 3 Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, Ag NO<sub>5</sub> (zie vroeger), in welk geval de verbinding aanleiding zou kunnen wezen tot het leeren kennen eener *onbekende verbinding* van *stikstof en zuurstof*. Dan zou het lichaam van RITTER daarenboven kunnen bijdragen tot een meer degelijke studie der verbindingen van zilver en zuurstof, b.v. door het superoxyde Ag<sub>2</sub> O<sub>2</sub> te leeren kennen; en die bijdrage zou zeer gewenscht zijn. Eindelijk, is een lichaam van de formule 2 M<sub>3</sub> O<sub>4</sub>. M NO<sub>3</sub> of 3 M<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, M NO<sub>5</sub> (enz.) meer of min eenig in zijn soort.

<sup>1)</sup> l. c. p. 7.

<sup>2)</sup> l. c. p. 21, 25.

<sup>3)</sup> l. c. p. 34.



Ook biedt de zwarte kristallijne stof dit merkwaardigs aan, wat wel niet dikwerf zal zijn voorgekomen, dat bijkans een eeuw werd vereischt alleen voor de studie der samenstelling (het werd toch door RITTER ontdekt in 1804); en dat niettegenstaande deze verbinding geen onoverkomenlijke bezwaren oplevert voor onderzoek.

UTRECHT, 29 Februari 1896.









# Het Vierdimensionale Prismoïde

DOOR

**P. H. SCHOUTE.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE.)**

Deel V. N<sup>o</sup>. 2.

**(MET ÉÉN PLAAT.)**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1896.





# Het Vierdimensionale Prismoïde

DOOR

**P. H. SCHOUTE.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE.)**

**Deel V. N<sup>o</sup>. 2.**

**(MET ÉÉN PLAAT.)**

---

AMSTERDAM,  
**JOHANNES MÜLLER.**  
1896.



# Het vierdimensionale prismoïde

DOOR

P. H. SCHOUTE.

---

1. We wenschen in de volgende regels de bekende handelwijze ter bepaling van den inhoud van een driedimensionaal prismoïde langs aanschouwelijken weg op de ruimte met vier afmetingen uit te breiden.

Het vierdimensionale prismoïde wordt begrensd door boven- en grondlichaam in evenwijdige ruimten gelegen en door in het algemeen viervlakkige zijlichamen. Deze zijlichamen zijn van drieërlei aard. Eenige hebben één hoekpunt met het grondlichaam en drie hoekpunten met het bovenlichaam gemeen (*boven-zijlichamen*). Van anderen zijn de vier hoekpunten gelijkelijk over grond- en bovenlichaam verdeeld (*midden-zijlichamen*). Weer anderen sluiten zich met drie hoekpunten bij het grondlichaam en met één hoekpunt bij het bovenlichaam aan (*grond-zijlichamen*). En in bijzondere gevallen kunnen twee of meer zijruimten samenvallen en de in deze ruimten liggende zijlichamen vijf- of meervlakkig worden.

2. Omdat de middeldoorsnee in de formule van den inhoud van het driedimensionale prismoïde optreedt en van het vierdimensionale prismoïde het overeenkomstige te verwachten is van de doorsnee met de middeluimte, d. i. met de ruimte evenwijdig aan grond- en bovenruimte, die den afstand tusschen beide middendoordeelt en dus de meetkundige plaats is van de punten even ver van beide verwijderd, wijzen we eerst een algemeen hulp-



middel ter bepaling van deze doorsnee aan, die we met den naam van *middellichaam* bestempelen. Daarbij denken we ons het eenvoudige geval, waarin het boven- en het grondlichaam viervlakken  $(A B C D)$  en  $(A' B' C' D')$  zijn en de verdere begrenzing bestaat uit de vier grond-zijlichamen  $(A, B' C' D')$ , enz., de zes midden-zijlichamen  $(AB, C' D')$ , enz. en de vier boven-zijlichamen  $(ABC, D')$ , enz. We projecteeren deze vierdimensionale figuur, hetzij door loodrecht gerichte, hetzij door evenwijdige schuine stralen, op de middelruimte en maken dan gebruik van de eigenschap, dat het snijpunt van deze middelruimte met de lijn  $P Q'$ , die een punt  $P$  der bovenruimte met een punt  $Q'$  der grondruimte verbindt, het midden is van de projectie dier begrensde lijn. Hiermede is dan de bepaling van het middellichaam tot een vraagstuk in de ruimte met drie afmetingen herleid. Met behulp van evenwijdige perspectief is deze constructie dan weer in het platte vlak uit te voeren. Zoo is in fig. 1, waar  $AB'$ ,  $AC'$ ,  $AD'$ , enz. de middens zijn van de projecties der gelijknamige verbindingslijnen, een middellichaam verkregen, dat door acht driehoeken en zes parallelogrammen wordt begrensd. Zijn in het bijzonder de twee viervlakken bij tegenoverstand congruent en regelmatig, dan worden de driehoeken acht even groote gelijkzijdige driehoeken, de parallelogrammen zes even groote vierkanten en is het middellichaam de bekende combinatie van oktaëder en kubus in evenwicht, die dualistisch tegengesteld is aan het granatoëder (rhomben-dodekaëder). Zulk een doorsnee wordt o. a. ook aangetroffen bij de zestiencel (vergelijk *Verhandelingen* dezer Akademie, sectie 1, deel 2, n<sup>o</sup>. 2, fig. 14). Werkelijk is de zestiencel een prismoïde en wel op acht verschillende wijzen, nl. met betrekking tot elk paar tegenoverstaande viervlakken als grond- en bovenlichaam. <sup>1)</sup>

In het geval van twee willekeurige viervlakken  $(A B C D)$  en  $(A' B' C' D')$ , die zich in evenwijdige ruimten bevinden, wordt het middellichaam dus begrensd 1<sup>o</sup> door vier driehoeken, die bij evenwijdige aaneenschuiving een viervlak insluiten, gelijkstandig en op de halve lengtemaat gelijkvormig met  $(A B C D)$ , 2<sup>o</sup> door vier drie-

---

<sup>1)</sup> Van de regelmatige lichamen der ruimte met drie afmetingen kunnen viervlak, zesvlak, achvlak achtereenvolgens op zeven, drie, vier wijzen, van de regelmatige cellen der ruimte met vier afmetingen kunnen vijfcel, achtcel, zestiencel achtereenvolgens op vijftien, vier, acht wijzen als prismoïde worden beschouwd. En in de ruimte met vijf en meer afmetingen zijn alle regelmatige wezens  $B_{n+1}$ ,  $B_{2n}$ ,  $B_{2n}$  als prismoïde te duiden.

hoeken, die onder dezelfde bewerking dezelfde uitkomst geven met betrekking tot  $(A' B' C' D')$  en  $3^\circ$  door zes parallelogrammen, waarvan de zijden de op de helft herleide evenwijdig aan zich zelf verplaatste ongelijknamige ribben  $(AB$  en  $C'D'$ , enz.) der viervlakken zijn. En hieruit blijkt dan weer gemakkelijk, wat in het algemeene geval de begrenzing is van het middellichaam. Elk boven-zijlichaam  $(ABC, D')$  wordt door de middelruimte gesneden volgens een driehoek  $(AD', BD', CD')$  gelijkvormig en gelijkstandig met  $ABC$  en van de halve lengte-afmeting. Elk grond-zijlichaam  $(A, B' C' D')$  doet op dezelfde wijze een driehoek  $(AB', AC', AD')$  ontstaan, die hetzelfde verband houdt met  $B' C' D'$ . En elk midden-zijlichaam  $(AB, C' D')$  heeft met de middelruimte een parallelogram  $(AC', AD', BD', BC')$  gemeen, waarvan de zijdenparen evenwijdig zijn met de ribben  $AB$  en  $C' D'$  en half zoo lang als deze.

3. We zijn thans in staat zonder van infinitesimale beschouwingen gebruik te maken een algemeene formule van het hypervolume van het vierdimensionale prismoïde af te leiden. Daarbij nemen we als bekend aan, dat het hypervolume van een vierdimensionale pyramide het product is van het volume van het grondlichaam en het vierde gedeelte der hoogte, wat o. a. langs eenvoudigen weg is afgeleid door V. SCHLEGEL.<sup>1)</sup>

Door in het middellichaam van het prismoïde een willekeurig punt  $P$  aan te nemen en dit punt met behulp van de noodige lijnen, vlakken en ruimten met de hoekpunten, ribben en zijvlakken van bovenlichaam, grondlichaam en zijlichamen te verbinden verdeelen we het prismoïde in twee vierdimensionale pyramiden en zooveel vijfcellen als er viervlakkige zijlichamen zijn. We gaan nu het hypervolume zoeken van elk dier stukken en duiden dan ter voorkoming van verwarring oppervlak, volume of hypervolume eener figuur  $F$  steeds door  $O(F)$ ,  $V(F)$  of  $H(F)$  aan.

Is  $h$  de hoogte, dan stellen  $\frac{1}{8} h$ .  $V(B)$  en  $\frac{1}{8} h$ .  $V(G)$  het hypervolume van boven- en grondpyramide voor. Verder is

$$H(P, A, B, C, D') = 8 H(P, AD', BD', CD', D') = \\ = h. V(P, AD', BD', CD'),$$

<sup>1)</sup> Zooals men weet, kan een driedimensionaal driezijdig prisma in drie gelijke viervlakken verdeeld worden. Evenzoo is een vierdimensionaal vier-zijlichamig prisma in vier gelijke vijfcellen te splitsen. De firma BRILL te Darmstadt bracht een door SCHLEGEL ontworpen model in den handel, waaraan de laatste een kleine verhandeling toevoegde. Een fransche omwerking hiervan komt voor in het *Annuaire* van de fransche associatie (Congres van Toulouse, 1887, blz. 264).

$$H(P, A, B', C', D') = 8 H(P, A, AB', AC', AD') = \\ = h. V(P, AB', AC', AD'),$$

als de dubbele letters  $AD'$ , enz. weer de snijpunten der overeenkomstige verbindingslijnen met de middelruimte aangeven. Eindelijk ontleenen we aan de formule van het driedimensionale prismoïde de vergelijking

$$V(A, B, C', D') = \frac{2}{3} h. O(AC', AD', BD', BC').$$

Is  $l$  de lengte van de loodlijn uit  $P$  op het midden-zijlichaam  $(AB, C'D')$  neergelaten, dan is  $\frac{1}{4} l. V(A, B, C', D')$  het hyper-volume  $H(P, A, B, C', D')$  en tevens  $\frac{1}{3} l. O(AC', AD', BD', BC')$  het volume  $V(P, AC', AD', BD', BC')$ . Dus vinden we

$$H(P, A, B, C', D') = \frac{1}{2} h. V(P, AC', AD', BD', BC').$$

Door nu over alle zijlichamen te sommeeren en kortheidshalve de uitdrukkingen  $\Sigma V(P, AD', BD', CD')$ ,  $\Sigma V(P, AB', AC', AD')$ ,  $\Sigma V(P, AC', AD', BD', BC')$  door  $V(M_b)$ ,  $V(M_g)$ ,  $V(M_m)$  aan te duiden komen we tot de betrekking

$$H = \frac{1}{8} h. V(B + G) + h. V(M_b + M_g) + \frac{1}{2} h. V(M_m) \dots \dots 1),$$

waarvoor in verband met de identiteit

$$V(M_b + M_m + M_g) = V(M),$$

d. i. het volume van de geheele middeldoorsnee, ook

$$H = \frac{1}{8} h. V(B + G) + h. V(M) - \frac{1}{2} h. V(M_m) \dots \dots \dots 2),$$

of

$$H = \frac{1}{8} h. V(B + G) + \frac{1}{2} h. V(M) + \frac{1}{2} h. V(M_b + M_g) \dots \dots 3)$$

geschreven kan worden. Deze formules zijn algemeen. Want mochten er zijlichamen met meer dan vier zijvlakken voorkomen, dan kunnen we deze in viervlakken ontbinden.

4. Van de drie voor  $H$  gevonden uitdrukkingen laat 2) zich het gemakkelijkst onder woorden brengen. In plaats van dit te doen willen we echter twee bedenkingen weerleggen, die tegen de verkregen uitkomst kunnen worden aangevoerd.



Eerstens moeten natuurlijk de bekende formules

$$h. V(G), \frac{1}{4} h. V(G), \frac{1}{4} h. V(B + \sqrt{B^2 G} + \sqrt{BG^2} + G)$$

voor prisma (cylinder), pyramide (kegel) en afgeknotte pyramide (afgeknotten kegel) in het voorgaande begrepen zijn. En nu is het niet onmiddellijk duidelijk, hoe bijv. in het geval van het prisma, waarbij  $V(B)$  en  $V(M)$  aan  $V(G)$  gelijk worden, uit den vorm  $\frac{1}{4} h. V(5G - 2M_m)$ , waarin het tweede lid van 2) dan overgaat, de uitkomst  $h. V(G)$  volgt. We hebben er ons hier rekenschap van te geven, dat de zijlichamen tot driezijdige driedimensionale prisma's samengesmolten zijn, en moeten nu onderzoeken, welk gedeelte daarvan tot  $V(M_m)$  behoort. Ontbinden we daartoe (fig. 2) elk dier driezijdige prisma's  $(ABC, D'E'F')$  op de bekende wijze in drie viervlakken, waarvan het eene  $(ABCD)$  een boven-zijlichaam, het tweede  $(BC, D'E'F')$  een midden-zijlichaam en het derde  $(B, D'E'F')$  een grond-zijlichaam is, dan blijkt onmiddellijk, dat de doorsnee  $(BD', CD', CF', BF')$  van het midden-zijlichaam met de middelruimte <sup>1)</sup> een parallelogram is, dat de helft uitmaakt van de geheele doorsnee van het prismatische zijlichaam met deze middelruimte. Wijl dit voor alle prismatische zijlichamen geldt, volgt hieruit  $V(M_m) = \frac{1}{2} V(M)$ . Substitueeren we dit in  $\frac{1}{4} h. V(5G - 2M_m)$ , dan vinden we naar behooren  $h. V(G)$ .

Ten tweede komt in de vormen  $V(M_b + M_g)$  en  $V(M_m)$  het willekeurig in  $M$  aangekomen punt  $P$  voor en zou men dus kunnen meenen, dat de waarde dier vormen met de plaats van  $P$  in  $M$  verandert. Uit de uitdrukkingen 2) en 3) blijkt echter, dat dit niet het geval kan zijn. Want de onderstelling, dat de waarde  $V(M_b + M_g)$  in 3) met de plaats van  $P$  in  $M$  verandert, zou meebrengen, dat ook het hypervolume van  $P$  afhing. We komen dus tot het volgende besluit:

„De som der inhouden  $V(M_m)$  van de pyramiden, die een willekeurig punt  $P$  gelegen binnen de middeldoorsnee van een prismoïde tot gemeenschappelijken top en de uit de midden-zijlichamen voortkomende parallelogrammen van het begrenzend oppervlak dier doorsnee tot grondvlakken hebben, is onafhankelijk van de plaats van  $P$  binnen de doorsnee.”

Stellen we den standvastigen inhoud van deze pyramidensom door  $V(S)$  voor, dan gaat 2) over in

$$H = \frac{1}{8} h. V(B + G + 8M - 4S) \dots \dots \dots 4)$$

<sup>1)</sup> In de figuur moet  $BF'$  met  $BD'$  vereenigd worden in plaats van met  $CD'$ .

5. De stelling, dat de uitdrukking  $V(M_m)$  onafhankelijk is van de plaats van het willekeurig binnen  $M$  aangenomen punt  $P$ , is hier met behulp van vierdimensionale beschouwingen bewezen. Het is dus wenschelijk van deze stelling ook een bewijs te geven, waarin van geen vierde afmeting sprake is. We denken ons daartoe een veelvlak  $M$ , dat de eigenschappen heeft van een middellichaam en dus begrensd wordt 1° door eenige zijvlakken  $b$ , die door evenwijdige aaneenschuiving een lichaam  $B$  kunnen insluiten (gelijkvormig en gelijkstandig met wat bij het prismoïde het bovenlichaam uitmaakt en op de halve lengte-afmeting), 2° door eenige zijvlakken  $g$ , die door deze zelfde bewerking dit een tweede lichaam  $G$  kunnen doen, en 3° door eenige parallelogrammen  $m$ . En nu bewijzen we, dat de som van de inhouden der pyramiden met deze parallelogrammen  $m$  tot grondvlakken en een willekeurig punt  $P$  binnen  $M$  tot top, van de plaats van  $P$  binnen  $M$  onafhankelijk is.

We nemen drie onderling loodrechte coördinaatvlakken aan en noemen de projectie van een zijvlak van een willekeurig lichaam  $L$  op een coördinaatvlak positief of negatief, naarmate de naar buiten gerichte loodlijn op dit zijvlak met de positieve as behoorende bij het coördinaatvlak een scherpen of een stompen hoek maakt. Dan is de som der projecties van de zijvlakken van  $L$  op ieder der coördinaatvlakken nul.

Wijl nu de zijvlakkgroep  $(b)$  van  $M$  door evenwijdige aaneenschuiving het geheele oppervlak van een gesloten veelvlak  $B$  vormen kan en het overeenkomstige van de zijvlakkgroep  $(g)$  met betrekking tot  $G$  geldt, vinden we als  $l_x, l_y, l_z$  de projecties zijn van het gerichte zijvlak  $l$  op de drie coördinaatvlakken

$$\Sigma(b_u) = 0, \quad \Sigma(g_u) = 0, \quad \Sigma(b_u + g_u + m_u) = 0, \\ (u = x, y, z).$$

Hieruit volgt door aftrekking

$$\Sigma(m_u) = 0, \quad (u = x, y, z). \dots\dots\dots 5),$$

d. w. z. de som der projecties van de parallelogrammen  $(m)$  op elk der coördinaatvlakken is nul. Daar nu onmiddellijk blijkt, dat de som  $V(M_m)$ , als  $P$  zich van het punt  $(x_1, y_1, z_1)$  naar het punt  $(x_2, y_2, z_2)$  verplaatst, met

$$(x_1 - x_2) \Sigma(m_x) + (y_1 - y_2) \Sigma(m_y) + (z_1 - z_2) \Sigma(m_z)$$

toeneemt, en dit volgens de drie betrekkingen 5) verdwijnt, is de toename van  $V(M_m)$ , die uit elke verplaatsing van  $P$  binnen  $M$  voortvloeit, nul en  $V(M_m)$  dus onafhankelijk van de plaats van  $P$  binnen  $M$ .

Uit dit bewijs volgt tevens, dat niet alleen  $V(M_b + M_g)$ , doch elk der grootheden  $V(M_b)$  en  $V(M_g)$  afzonderlijk onafhankelijk is van de plaats van  $P$  binnen  $M$ .

5. Beschouwingen omtrent de ruimte met vier afmetingen worden niet alleen door leeken, maar ook door enkele wiskundigen met schroomvalligheid aanvaard. Daarom kan het zijn nut hebben te doen zien, dat uit deze beschouwingen gevolgen kunnen worden afgeleid, die in de ruimte met drie afmetingen hun bevestiging vinden. Dit doel beoogde ik toen ik bovengevonden eigenschap van het middellichaam en de wijs, waarop ik er toegekomen was, in de vergadering van 18 April mededeelde. Naar aanleiding van deze mededeeling ontving ik twee dagen later een schrijven van ons medelid Dr. D. J. KORTEWEG, waarin bewezen wordt, dat de bekende formule  $\frac{1}{6} h (B + 4 M + G)$  eerst bij de vijfde afmeting haar geldigheid verliest. Dit bewijs, dat zeer eenvoudig is, doch wijl het op infinitesimale gronden berust, minder in het kader dezer stereometrische beschouwingen past, komt op het volgende neer. We verdeelen het boven- en grondlichaam van het gegeven prismoïde in een even groot aantal  $n$  zeer kleine rechthoekige parallelpipeda  $p_b$  en  $p_g$  met evenwijdige zijvlakken, stellen vervolgens tusschen deze lichaampjes  $p_b$  en  $p_g$  een overeenkomst één aan één vast, zoodanig dat met twee door een zijvlak aan elkaar grenzende lichaampjes  $p_b$  en  $p'_b$  van de bovenruimte twee eveneens door een zijvlak aan elkaar grenzende lichaampjes  $p_g$  en  $p'_g$  der grondruimte overeenstemmen, en beschouwen eindelijk het gegeven prismoïde als de grens, waartoe de som der zeer kleine prismoïden met  $p_b$  en  $p_g$  tot boven- en grondlichaam nadert, als  $n$  oneindig groot wordt. Dan is het duidelijk, dat de formule  $\frac{1}{6} h \cdot V(B + 4 M + G)$  voor het geheele prismoïde geldt, als zij geldt voor elk der aldus bepaalde differentialen. Zijn nu  $a_1, b_1, c_1$  de ribben van  $p_b$  en  $a_2, b_2, c_2$  die van  $p_g$  en dus

$$\frac{a_1 x + a_2 (h - x)}{h}, \quad \frac{b_1 x + b_2 (h - x)}{h}, \quad \frac{c_1 x + c_2 (h - x)}{h}$$

die van het parallelopipedum  $p_x$  volgens welke de ruimte op een afstand  $x$  evenwijdig aan de grondruimte het kleine prismoïde snijdt, dan is het volume van dit tussenlichaam het product dezer drie



factoren en dus voor te stellen door  $\alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3$ . Dus is het hypervolume van het kleine prismoïde voorgesteld door

$$H = \int_0^h (\alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3) dx = \alpha h + \frac{1}{2} \beta h^2 + \frac{1}{3} \gamma h^3 + \frac{1}{4} \delta h^4.$$

Voor ditzelfde lichaampje is tevens

$$\begin{aligned} V(B) &= \alpha + \beta h + \gamma h^2 + \delta h^3, \\ V(4M) &= 4\alpha + 2\beta h + \gamma h^2 + \frac{1}{2}\delta h^3, \\ V(G) &= \alpha \end{aligned}$$

en dus

$$\frac{1}{6} h. V(B + 4M + G) = \alpha h + \frac{1}{2} \beta h^2 + \frac{1}{3} \gamma h^3 + \frac{1}{4} \delta h^4 = H,$$

waarmee het beweerde is aangetoond. Tevens blijkt uit deze beschouwing, dat de formule  $\frac{1}{6} h. V(B + 4M + G)$  voor alle vierdimensionale vormen geldt, die tusschen twee evenwijdige ruimten begrepen zijn en met elke evenwijdige tusschenruimte een tusschenlichaam opleveren, waarvan het volume een derdemachts-vorm is in den afstand  $x$  van deze tusschenruimte tot grond- of bovenruimte. Werkelijk is trouwens algemeen bekend — en daarop komt dit laatste neer —, dat de gebruikelijke formule  $\frac{1}{6} h. O(B + 4M + G)$  in de gewone ruimte met drie afmetingen geldt voor lichamen tusschen evenwijdige vlakken begrepen, als de doorsnee met evenwijdige tusschenvlakken een oppervlak heeft, die door een derdemachts-vorm in  $x$  wordt aangegeven.

6. Om aan te toonen, dat de formule  $\frac{1}{6} h. V(B + 4M + G)$  ook uit de ontwikkelde stereometrische beschouwingen volgt, herhalen we onze verdeling van het vierdimensionale prismoïde met deze wijziging, dat we in plaats van een punt  $P$  in de middelruimte een punt  $Q$  in de bovenruimte aannemen, dit punt door de noodige lijnen, vlakken en ruimten met de hoekpunten, ribben en zijvlakken van grond-, boven- en zijlichamen verbinden en nu aanwijzen, dat de aangegeven formule geldt voor elk der deelen, waarin het prismoïde hierdoor verdeeld is. Deze deelen zijn dan 1° een vierdimensionale pyramide met  $Q$  tot top en  $G$  tot grondlichaam en, wijl  $Q$  met  $B$  geen hypervolume vormt, 2° verder alleen vijfcellen. Deze vijfcellen hebben vier, drie of twee hoekpunten in de bovenruimte en dus één, twee of drie hoekpunten in de grondruimte liggen, naarmate ze uit een boven-zijlichaam, een midden-zijlichaam of een grond-zijlichaam ontstaan. Wijl de eerste pyramide te verdeelen is in vijfcellen



met één hoekpunt in de bovenruimte en vier hoekpunten in de grondruimte, kan beweed worden, dat de uitdrukking in kwestie voor het vierdimensionale prismoïde geldt, als ze dit doet voor twee soorten van vijfcellen, waarvan de vijf hoekpunten of als één en vier, of als twee en drie over de beide begrenzende ruimten van het prismoïde verdeeld zijn. Voor het eerste geval is  $B = 0$ ,  $M = \frac{1}{8} G$ ,  $S = 0$  en herleiden dus de uitdrukkingen  $\frac{1}{8} h. V(B + G + 8 M - 4 S)$  en  $\frac{1}{6} h. V(B + 4 M + G)$  zich beide tot  $\frac{1}{4} h. V(G)$ . Voor het tweede geval is  $B = 0$ ,  $G = 0$  en, zoo als aanstonds nader blijken zal,  $S = \frac{2}{3} M$ , zoodat de beide bedoelde uitdrukkingen weer dezelfde waarde  $\frac{2}{3} h. V(M)$  aannemen. Dus kunnen deze uitdrukkingen in beide gevallen voor elkaar in de plaats treden en is het hypervolume van het prismoïde werkelijk door  $\frac{1}{6} h. V(B + 4 M + G)$  voorgesteld.

De voor het tweede geval geldende betrekking  $S = \frac{2}{3} M$  wordt onmiddellijk gevonden, als we het middellichaam van de bedoelde vijfcel teekenen. Dit is (fig. 3) een driezijdig prisma, waarvan de opstaande ribben  $(AC', BC')$ ,  $(AD', BD')$ ,  $(AE', BE')$  evenwijdig zijn aan  $AB$  en half zoo groot als deze in de bovenruimte liggende ribbe, terwijl de boven- en grondvlakken  $(AC', AD', AE')$ ,  $(BC', BD', BE')$  driehoeken zijn gelijkstandig en gelijkvormig met  $C'D'E'$  en lineair half zoo groot als dit in de grondruimte liggende zijvlak. Neemt men nu binnen dit prisma een punt  $P$  aan, dan is de som der beide viervlakken  $(P, AC', AD', AE')$ ,  $(P, BC', BD', BE')$  een derde gedeelte van het prisma en blijft er dus voor  $S$  twee derde van het prisma over. We vinden ook stereometrisch dus de volgende eenvoudige uitkomst:

Het hypervolume van een vierdimensionaal prismoïde wordt gevonden door de som van het volume van het bovenlichaam, het volume van het grondlichaam en viermaal het volume van het middellichaam met het zesde gedeelte der hoogte te vermenigvuldigen.

7. De door Dr. KORTEWEG gegevene infinitesimale bepaling van het hypervolume van een vierdimensionaal prismoïde laat zich onmiddellijk op de ruimte met  $n$  afmetingen uitbreiden. In zulk een ruimte  $R_n$  wordt het  $n$ -dimensionale prismoïde begrensd door boven-, grond- en zijfiguren gelegen in ruimten  $R_{n-1}$  van  $n-1$  afmetingen. De ruimten  $R_{n-1}$  van grond- en bovenfiguur zijn weer evenwijdig; de figuren  $G$  en  $B$  zelf worden begrensd door ruimten  $R_{n-2}$ . De zijfiguren hebben, als er geen versmelting van zijruimten plaats vindt,  $n$  hoekpunten, die als 1 en  $n-1$ , 2 en  $n-2$ , enz. over grond- en bovenruimte verdeeld zijn, zoodat er  $n-1$  ver-

schillende soorten van zij-figuren voorkomen; ze worden begrensd door de  $n$  hoekpunten met hun  $\binom{n}{2}$  verbindingslijnen, hun  $\binom{n}{3}$  verbindingsvlakken, hun  $\binom{n}{4}$  verbindingsruimten  $R_3$ , enz. en hun  $n$  verbindingsruimten  $R_{n-2}$ . Wijl elk verbindend element tot de begrenzing behoort, noemt men ze simplissima. Verdeelt men nu boven- en grond-figuur in een even groot aantal zeer kleine figuren, die elk voor zich begrensd worden door  $n-1$  paren van evenwijdige ruimten  $R_{n-2}$ , die paar aan paar loodrecht op elkaar staan ( $n-2^{\text{de}}$  term in de reeks rechthoek, rechthoekig parallelopipedum, enz.) en past men de boven ontwikkelde beschouwing toe, dan vindt men, dat het hypervolume van de doorsnee met een evenwijdige ruimte  $R_{n-1}$  op een afstand  $x$  van de grondruimte een  $n-1^{\text{ste}}$  machts-vorm in  $x$  is. Hiermee is de bepaling van het hypervolume van een  $n$ -dimensionaal prismoïde teruggebracht tot een vraagstuk van het platte vlak en wel tot het zoeken van den inhoud eener vlakke figuur, begrensd door de parabool  $y = a_1 x^{n-1} + a_2 x^{n-2} + \dots + a_{n-1} x + a_n$  van den  $n-1^{\text{sten}}$  graad, de  $x$ -as en de beide ordinaten overeenkomende met  $x = 0$  en  $x = h$ . We beschouwen daarom dit laatste vraagstuk wat nader.

De vorm  $a_1 x^{n-1} + \dots + a_n$  bevat  $n$  standvastigen  $a$ ; de inhoud  $\int_0^h y dx$  bevat dus  $h$  en  $n$  standvastigen  $a$ . Daarom heeft men getracht deze inhoud in  $h$  en  $n$  bij bepaalde waarden van  $x$  behorende waarden van  $y$  uit te drukken met behulp van  $n$  standvastigen  $b$ . Het meest voor de hand ligt dan zeker de handelwijze van COTES, die de hoogte  $h$ , hier den afstand  $h$  langs de  $x$ -as, in  $n-1$  gelijke deelen verdeelt en van de bij de grenspunten en de  $n-2$  deelpunten behorende waarden van  $y$  gebruik maakt. Dan komt het er op aan in de vergelijking.

$$\begin{aligned} \int_0^h y dx &= \frac{a_1}{n} h^n + \frac{a_2}{n-1} h^{n-1} + \dots + \frac{a_{n-1}}{2} h^2 + \frac{a_n}{1} h = \\ &= h [b_1 y_1 + b_2 y_2 + \dots + b_n y_n] \end{aligned}$$

de uit  $y = a_1 x^{n-1} + \dots + a_n$  volgende waarden van  $y_1, y_2, \dots, y_n$  in te voegen en door gelijkstelling van de coëfficiënten der verschillende machten van  $h$  de onbepaalde multiplicatoren  $b_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) te bepalen. Dit vraagstuk echter wordt veel vereenvoudigd als men bedenkt, dat  $a_1 y^{n-1} + a_2 y^{n-2} + \dots + a_{n-1} y + a_n$  vervangen



vervangt, aan die van het product  $(x-1)(x-2)(x-3)\dots(x-k+1)$  gelijk zijn, dan vindt men

$$\left. \begin{aligned} \sum_1^n k b_k &= 1, \quad \sum_2^n (k-1) b_k = \frac{1}{2} n(n-1) \\ \sum_3^n (k-2)(k-1) b_k &= \frac{1}{6} (n-1)(2n-5) \\ \sum_4^n (k-3)(k-2)(k-1) b_k &= \frac{1}{4} (n-3)^2 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \dots 7),$$

dat eenvoudiger op te lossen is als het voorgaande. Voeren we voor de som der producten  $k$  aan  $k$  van de getallen 1, 2, 3...  $n$  de notatie  $T_{k,n}$  in, dan is de laatste vergelijking van het stelsel 7)

$$(n-1)! b_n = \frac{(n-1)^{n-1}}{n} - \frac{(n-1)^{n-2}}{n-1} T_{1,n-1} + \frac{(n-1)^{n-3}}{n-2} T_{2,n-1} - \dots,$$

waardoor  $b_n$  gevonden wordt. Daarna geeft de voorlaatste vergelijking tusschen  $b_{n-1}$  en  $b_n$  na invoering der waarde van  $b_n$  die van  $b_{n-1}$ , enz.

Zooals bekend is (vergelijk o. a. LOBATTO's *Integraalrekening*, § 190—197), laten de vergelijkingen 6) echter een vereenvoudiging toe van geheel anderen aard. Wilt de inhoud der parabool niet verandert, als men de volgorde der ordinaten omkeert, moeten  $b_1$  en  $b_n$ ,  $b_2$  en  $b_{n-1}$ , in het algemeen  $b_k$  en  $b_{n-(k-1)}$  aan elkaar gelijk zijn. Hierdoor wordt het aantal onbepaalde coëfficiënten  $b_i$  voor even  $n$  met de helft, voor oneven  $n$  met de kleinste helft verminderd, waarmee dan gepaard gaat, dat een zeker aantal der vergelijkingen 6) afhankelijk wordt van de overigen, Zoo herleidt  $2B_1 = 0$  zich tot  $(n-1) B_0 = 0$ , enz. En dat het aantal overblijvende vergelijkingen gelijk is aan dat der overblijvende onbekenden, kan blijken als we in de bron

$$\frac{(h+a)^n - h^n}{h} = n \left\{ b_1 a^n + b_2 \left( \frac{h}{n-1} + a \right)^n + \dots + b_n (h+a)^n \right\}$$

der betrekkingen 6) de substituties

$$a = a' - \frac{1}{2} h, \quad b_1 + b_n = b'_1, \quad b_2 + b_{n-1} = b'_2, \quad \text{enz.}$$

invoeren. We vinden dan



$$\frac{(a' + \frac{1}{2}h)^n - (a' - \frac{1}{2}h)^n}{h} = n \left[ b'_1 \left\{ (a' + \frac{1}{2}h)^n + (a' - \frac{1}{2}h)^n \right\} + b'_2 \left\{ (a' + \frac{1}{2}h - \frac{1}{n-1}h)^n + (a' - \frac{1}{2}h + \frac{1}{n-1}h)^n \right\} + \text{enz.} \right],$$

waarin alleen evene machten van  $h$  blijven voorkomen; zoodat het aantal onbekenden  $b'$  weer gelijk is aan het aantal hieruit af te leiden betrekkingen, nl.  $\frac{1}{2}n$  of  $\frac{1}{2}(n-1)$  naarmate  $n$  even of oneven is.

Tot en met het geval  $n = 11$  worden de uitkomsten der aldus vereenvoudigde vergelijkingen in LOBATTO'S *Integraalrekening* (vergelijk ook CARR'S *Synopsis of pure mathematics*, blz. 438) opgegeven. Gemakkelijk verifieert men nu, dat de voor  $n = 2k-1$  gegeven uitdrukkingen tevens gelden voor  $n = 2k$ . Liever stellen we voor deze verificatie, die zich dan toch maar tot  $n = 12$  uitstrekken kan, een algemeen bewijs in de plaats, vooral wijl dit bewijs zeer eenvoudig is.

Uit de verkregen uitkomsten

$$I_{2k-1} = h [b'_1 (y_1 + y_{2k-1}) + b'_2 (y_2 + y_{2k-2}) + \dots + b'_k y_k],$$

$$(n = 2k-1),$$

$$I_{2k} = h [b''_1 (y_1 + y_{2k}) + b''_2 (y_2 + y_{2k-1}) + \dots + b''_k (y_k + y_{k+1})],$$

$$(n = 2k)$$

volgt eerstens, dat het aantal in  $I_{2k-1}$  en  $I_{2k}$  optredende onafhankelijke coëfficiënten  $b$  hetzelfde is en  $I_{2k}$  dus ook moet kunnen worden voorgesteld door

$$I'_{2k} = h [c'_1 (y_1 + y_{2k-1}) + c'_2 (y_2 + y_{2k-2}) + \dots + c'_k y_k],$$

waarbij  $y_1, y_2, \dots, y_k$  volkomen dezelfde beteekenis hebben als in  $I_{2k-1}$  en dus weer bij een in  $2k-2$  deelen verdeelde hoogte behooren. Doch als dit het geval is, moeten de coëfficiënten  $c'_i$  ook aan de overeenkomstige coëfficiënten  $b'_i$  gelijk zijn. Denkt men zich namelijk het geval van het prismoïde in  $R_{2k}$ , dat door het algemeene prismoïde in  $R_{2k-1}$  doorloopen wordt, als dit laatste in een nieuwe richting, die van de  $n^{\text{de}}$  afmeting, over een weg  $p$  wordt voortbewogen, dan geeft  $p \cdot I_{2k-1}$  het hypervolume aan, terwijl  $p y_1, p y_2, \text{ enz.}$  in de nieuwe  $y'_1, y'_2, \text{ enz.}$  overgaan. Wijl nu, omdat de  $k$  grootheden  $b'_1, b'_2, \dots, b'_k$  uit onderling onafhankelijke lineaire vergelijkingen gevonden zijn,  $p \cdot I_{2k-1}$  de eenige uitdrukking voor het hypervolume in  $y'_1, y'_2, \text{ enz.}$  wezen kan, moeten

de coëfficiënten  $c_i$  der tweede uitdrukking identisch zijn met de overeenkomstige coëfficiënten  $b'_1$ . We vinden dus:

De formule voor het hypervolume van een  $2k-1$ -dimensionaal prismoïde geldt onveranderd voor dat van een  $2k$ -dimensionaal prismoïde.

In het voorbijgaan merken we op, dat hiermee de volgende stelling is aangetoond:

De inhoud der vlakke figuur begrensd door een parabool  $y = f_{2n-1}(x)$  van oneven graad, de  $x$ -as en de bij  $x = 0$  en  $x = h$  behoorende ordinaten wordt uitgedrukt door dezelfde formule, welke op overeenkomstige wijze bij de parabool  $y = f_{2n-2}(x)$  van naast lageren graad behoort.

Deze uitkomst schijnt nieuw te zijn. Merkwaardig is in elk geval, dat ze uit hypergeometrische beschouwingen is afgeleid.<sup>1)</sup> Zij is de uitbreiding van de bekende uitkomst, die zegt, dat de formule  $\frac{1}{6} h (B + 4M + G)$  geldt voor lichamen begrepen tusschen twee evenwijdige vlakken, waarvan de doorsneden met vlakken evenwijdig aan deze een inhoud hebben, die een derdemachts-vorm is van den afstand dier vlakken tot grond- of bovenvlak.

9. We eindigen deze beschouwingen met enkele opmerkingen omtrent nadere bijzonderheden.

a. Wil men vierdimensionale prismoïden voortbrengen, die geen versmelting van de midden-zijlichamen met de overige zijlichamen vertoonen, dan kan men tot grond- en bovenlichaam twee veelvlakken aannemen, die dualistisch verwant zijn en waarvan het eene dus evenveel hoekpunten, ribben, zijvlakken heeft als het andere zijvlakken, ribben, hoekpunten, bijv. oktaëder en kubus. De daarbij behoorende middeldoorsnee is in fig. 4 voorgesteld. De drie assen van het oktaëder zijn evenwijdig met de ribben van den kubus aangenomen; alle ribben zijn even groot. Ieder hoekpunt van den kubus is verbonden met de drie hoekpunten van den gelijkzijdigen driehoek des oktaëders, die in het overeenkomstige kwadrant ligt. Deze middeldoorsnee is een combinatie van oktaëder, kubus en rhomben-dodekaëder in evenwicht. Zij is op drie wijzen te verdeelen in een regelmatig achthoekig prisma en twee gelijke prismoïden en kan o. a. uit de middeldoorsnee van fig. 1 afgeleid worden door in deze de middens der ribben te zoeken en behoorlijk door ribben en zijvlakken te vereenigen. Zij is dualistisch tegengesteld aan het leucitoëder.

<sup>1)</sup> Een bewijs onafhankelijk van hypergeometrie gaf ik in de *Comptes rendus* van 18 Mei 1896; men vergelijke ook het nummer van 15 Juni.

Het spreekt van zelf, dat de uitdrukking 4) alleen dan geldt, als de verschillende zijlichamen elkaar niet doordringen. Dit toch is bij het driedimensionale prismoïde met de bekende formule  $V = \frac{1}{6} h \cdot O(B + 4M + G)$  ook het geval. Vereenigen we bijv. van de congruente en rechtstreeks gelijkstandige driehoeken  $ABC$  en  $D'E'F'$  (fig. 5), die in evenwijdige vlakken liggen,  $A$  met  $E'$  en  $F'$ ,  $B$  met  $F'$  en  $D'$ ,  $C$  met  $D'$  en  $E'$ , dan zullen de zes zijvlakken door deze paren van verbindingslijnen elkaar doordringen en de middeldoorsnee een driehoek zijn gelijkvormig en bij tegenoverstand gelijkstandig met grond- en bovenvlak van de halve lengte-afmeting. De formule geeft dan  $\frac{1}{2} h G$ , terwijl de som der inhouden van de twee tegen elkaar aanliggende prismoïden  $\frac{5}{4} h G$  bedraagt. Door de bewerking van fig. 1 op twee congruente en rechtstreeks gelijkstandige tetraëders, die in evenwijdige ruimten liggen, toe te passen vindt men een overeenkomstige doordringing bij het vierdimensionale prismoïde; de middeldoorsnee (fig. 6) wordt dan het oktaëder, waaruit door hemiëdrie de grond- en bovenlichamen weer te voorschijn komen.

We stippen hierbij aan, dat uit twee congruente en gelijkstandig in evenwijdige ruimten liggende tetraëders vier verschillende vormingen kunnen ontstaan, naarmate we òf van rechtstreeks òf van bij tegenoverstand gelijkstandige tetraëders uitgaan en we òf gelijknamige òf ongelijknamige hoekpunten verbinden. Deze zijn:

- 1° (rechtstreeks, gelijknamig) : het vier-zijlichamig prisma,
- 2° (bij tegenoverstand, gelijknamig) : twee vier-zijlichamige pyramiden,
- 3° (rechtstreeks, ongelijknamig) : twee tegen elkaar geplaatste prismoïden (fig. 5),
- 4° (bij tegenoverstand, ongelijknamig) : het zestienlichamig prismoïde (fig. 1), dat begrensd wordt door acht paar evenwijdige viervlakken.

Deze uitkomsten worden gemakkelijk afgelezen uit die, welke zich bij het overeenkomstige geval in de ruimte met drie dimensies voordoen.

c. Niet alleen de middeldoorsnee, ook de doorsnee met elke willekeurige ruimte evenwijdig aan grond- en bovenruimte is langs den boven aangegeven weg te verkrijgen. Men heeft daartoe de verbindingslijnen in plaats van in twee gelijke slechts in evenredige deelen te verdeelen. Uit fig. 1 ontstaat dan een door vier kleine gelijkzijdige driehoeken, vier groote gelijkzijdige driehoeken en zes rechthoeken begrensd veertienvlak (vergelijk *Verh. dezer Akademie*, sectie 1, deel 2, n°. 2, fig. 15.)



Tusschen de verschillende evenwijdige doorsneden bestaan natuurlijk betrekkingen. Als een eigenaardig voorbeeld hiervan diene het volgende. Nemen we op een willekeurige lijn, die een punt  $B$  van het bovenlichaam met een punt  $G$  van het grondlichaam verbindt, de punten  $L$ ,  $M$ ,  $N$  zoodanig aan, dat

$$B L = 2 L M = 2 M N = N G$$

is, en stellen  $b$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $g$  de loodlijnen uit de vijf op deze lijn gelegen punten op een willekeurige ruimte voor, dan gelden de betrekkingen

$$\begin{aligned} b + 4 m &= 4 l + n, \\ l + 4 n &= 4 m + g, \\ l + n &= 2 m. \end{aligned}$$

Zijn nu  $V(L_b)$ ,  $V(L_m)$ ,  $V(L_g)$  de drie verschillende deelen der evenwijdige doorsnee door het punt  $L$ , die bij het punt  $L$  als gemeenschappelijke top der verschillende pyramiden behooren, en hebben  $V(N_b)$ ,  $V(N_m)$ ,  $V(N_g)$  de overeenkomstige beteekenis voor de doorsnee door het punt  $N$ , dan vindt men gemakkelijk

$$\begin{aligned} 16 V(M_b) &= 9 V(L_b) + 9 V(N_b) - V(B), \\ 16 V(M_g) &= 9 V(L_g) + 9 V(N_g) - V(G), \\ 16 V(M_m) &= 9 V(L_m) + 9 V(N_m) \end{aligned}$$

en verder door optelling met weglating van het teeken  $V$

$$B - 9 L + 16 M - 9 N + G = 0 \dots\dots\dots 8).$$

Men bewijst gemakkelijk, dat ook aan de grootheden  $V(L_b)$ ,  $V(L_m)$ ,  $V(L_g)$  en  $V(N_b)$ ,  $V(N_m)$ ,  $V(N_g)$  en in het algemeen aan de drie deelen, waaruit iedere evenwijdige doorsnee bestaat, de eigenschap toekomt van de plaats van het aangenomen punt onafhankelijk te zijn.

Het bestaan van de betrekking 8) was te voorzien. Want uit de beschouwing van de parabolen van den derden graad volgt

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{8} h (B + 3 L + 3 N + G), \\ I &= \frac{1}{6} h (B + 4 M + G) \end{aligned}$$

en dus ook

$$3 (B + 3 L + 3 N + G) = 4 (B + 4 M + G).$$

Wijl de formules geldende voor de prismoïden in de ruimten met meer dan vier afmetingen ook voor het vierdimensionale gelden, is hiermee een bron tot het opsporen van betrekkingen als 8) aangewezen.



*d.* In de regelmatige gevallen door de fig. 1 en 4 voorgesteld is het onmiddellijk duidelijk, dat de waarde van  $V(M_m)$  onafhankelijk zijn moet van de plaats van  $P$  in het middellichaam  $M$ . Want de pyramiden, waaruit  $V(M_m)$  bestaat, hebben twee aan twee evenwijdige en gelijke grondvlakken en de som der inhouden van twee zulke pyramiden hangt niet van de plaats van het tusschen deze grondvlakken gelegen punt  $P$  af. Door een eenvoudige berekening, die hier achterwege kan blijven, vindt men in de beide gevallen voor de verhoudingen  $V(M_l) : V(M_m) : V(M_q)$  achtereenvolgens  $1 : 3 : 1$  en  $2 : 4 : 1$ , wat aantoonst dat deze verhoudingen van den bijzonderen bouw van het prismoïde afhangen. Trouwens bij het prisma vonden we reeds  $1 : 2 : 1$  en bij de pyramide behoort  $0 : 0 : 1$ .

*e.* Een enkele blik op de middeldoorsneden der fig. 1 en 4 doet zien, dat uit boven- of grondlichaam een lichaam gelijkvormig met de middeldoorsnee is af te leiden door in de zijvlakken hiervan met de omtrekken der zijvlakken gelijkvormige en gelijkstandige veelhoeken te teekenen, die met deze hetzelfde zwaartepunt hebben en in eene bepaalde verhouding van grootte tot deze staan, om daarna de hoekpunten van deze nieuwe veelhoeken op een bepaalde wijs te vereenigen. In het geval van fig. 1 geeft uitbreiding van de vier bij  $V(B)$  behorende driehoeken van  $M$  een viervlak van de dubbele lengte-afmeting van  $B$ ; wijl  $AB'$ ,  $AC'$  de helft is van  $B'C'$  moet de zijde der nieuwe in de zijvlakken van  $(A'B'C'D')$  in te teekenen driehoeken dus een vierde van die der oorspronkelijke driehoeken bedragen. In het geval van fig. 4 moet de zijde in de verhouding  $1 : 1 + \sqrt{2}$  verkleind worden.

Past men op het regelmatig twaalf- of twintigvlak dezelfde bewerking toe, dan vindt men een middeldoorsnee van een prismoïde bepaald door regelmatig twaalf- en twintigvlak met evenwijdige dwarslijnen (verbindingslijnen der middens van overstaande ribben) in evenwijdige ruimten gelegen als grond- en bovenlichaam.

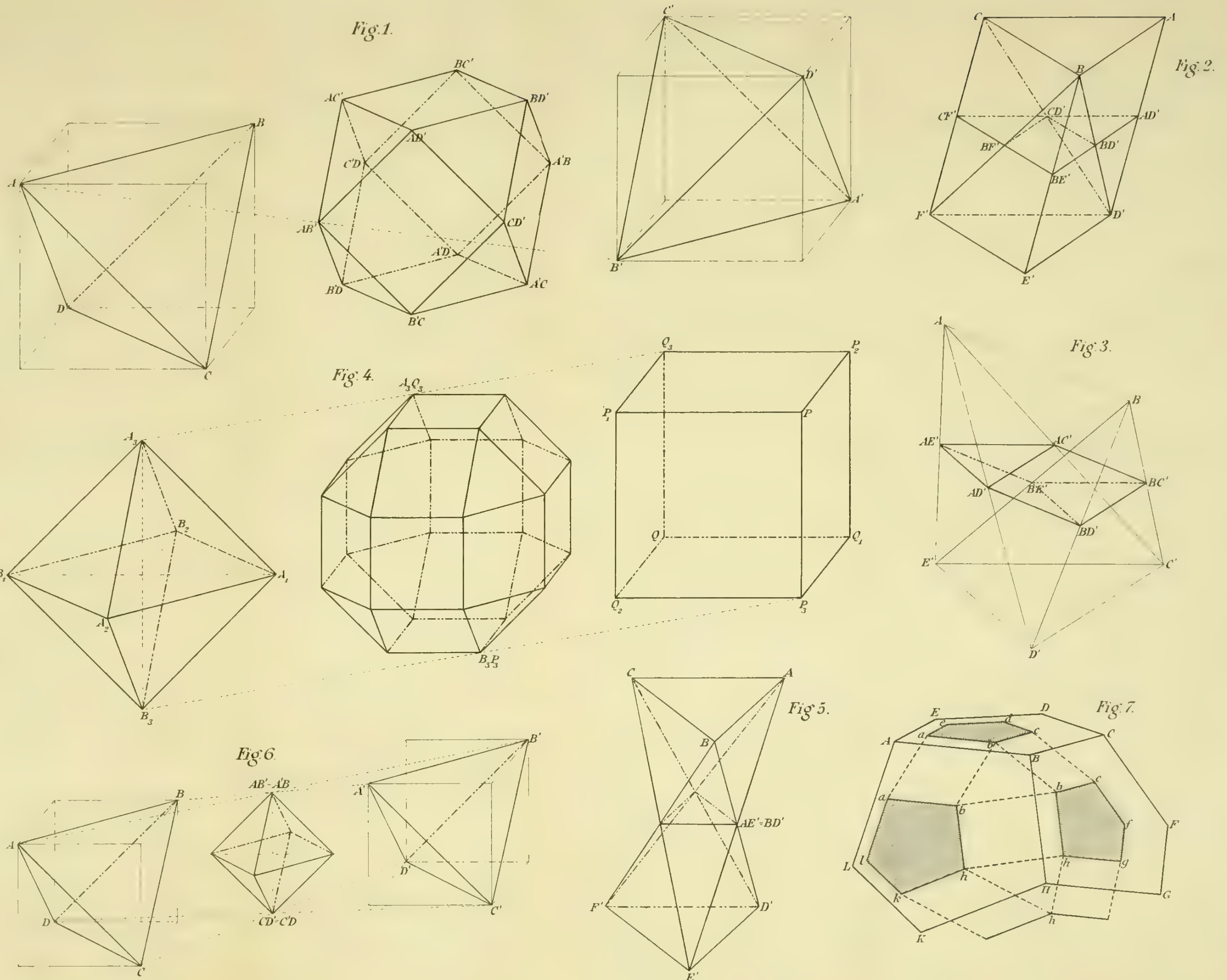
*f.* Beschrijft men in de zijvlakken  $ABCDE$ ,  $BCFGH$ ,  $ABHKL$ , enz. (fig. 7) van een willekeurig lichaam  $T$  zonder op zwaartepunten te letten veelhoeken  $abcde$ ,  $befgh$ ,  $abhkl$ , enz. gelijkvormig en gelijkstandig met de omtrekken der gelijknamige zijvlakken en op dezelfde lengtemaat verkleind, dan doet vereeniging der gelijknamige hoekpunten door ribben  $(aa)$ ,  $(bb)$ , enz. en door zijvlakken  $(aabb)$ ,  $(bbbb)$ , enz. een meer algemeen middellichaam  $M$  ontstaan. Vooreerst volgt uit de eenvoudigste gronddenkbeelden omtrent gelijkvormigheid, dat door evenwijdige aaneenschuiving der kleine zijvlakken  $abcde$ , enz. een veelvlakkig lichaam  $T$  gelijkvormig en

gelijkstandig met  $T'$  verkregen kan worden. En verder toonen we als volgt aan, dat de driehoeken  $(bbb)$ ,  $(hhh)$ , enz. gelijk en gelijkstandig zijn met de zijvlakken van een tweede lichaam  $u$ . We nemen in  $t$  een willekeurig punt  $P$  aan en verdeelen dit lichaam in pyramiden, die de zijvlakken van  $t$  tot grondvlak en  $P$  tot gemeenschappelijken top hebben. Daarna verplaatsen we deze pyramiden evenwijdig aan zich zelf zoo, dat de grondvlakken de in fig. 7 aangewezen plaats hernemen. Daardoor heeft men dan binnen  $T'$  evenveel punten  $P$  verkregen, als  $T'$  zijvlakken heeft. En nu is het onmiddellijk in te zien, dat de drie punten  $P$ , die bij de drie aangrenzende zijvlakken  $abcde$ ,  $befgh$ ,  $abhkl$  behooren, een met driehoek  $(bbb)$  gelijkvormigen en gelijkstandigen driehoek vormen en er dus door vereeniging van elk bij twee aangrenzende zijvlakken behoorend paar punten  $P$  een geraamte van ribben ontstaat, waarin de driehoeken  $(bbb)$ ,  $(hhh)$ , enz. door evenwijdige verplaatsing kunnen worden ingepast. In evenwijdige ruimten gelegen veelvlakken  $T'$  en  $U'$  gelijkvormig en gelijkstandig met  $t$  en  $u$  en van de dubbele lengte-afmeting zijn dan weer boven en grondlichaam van een prismoïde, dat  $M$  tot middellichaam heeft.

*g.* Evenwel is het aldus voortgebrachte middellichaam  $M$  nog niet het meest algemeene. Want het heeft nog altijd de bijzondere eigenschap, dat door uitbreiding der bij  $T'$  behorende zijvlakken  $abcde$ , enz. een met  $T'$  gelijkvormig en gelijkstandig veelvlak  $T'$  verkregen wordt, waarmee dan dezelfde eigenschap met betrekking tot  $U'$  al of niet gepaard kan gaan. Uit de beschouwing van het overeenkomstige vraagpunt bij het driedimensionale prismoïde kan reeds blijken, dat de bedoelde betrekking in het algemeen niet voorkomt. Nemen we bijv. een driehoek  $ABC$  en een vierkant  $DEFG$  als de projecties aan van grond- en bovenvlak van zulk een prismoïde op het middelvlak, dan is het duidelijk, dat de zevenhoekige middeldoorsnee met betrekking tot het vierkant de besproken hoedanigheid mist. Want bij verlenging der vier aan de zijden van het vierkant evenwijdige zijden ontstaat klaarblijkelijk een rechthoek, geen vierkant.

In het algemeene geval levert de verlenging der zijvlakken  $V(M_b)$  of  $V(M_g)$  van  $M$  geen lichaam gelijkvormig met  $B$  of  $G$  op. De eenvoudigste handelwijze ter verkrijging der algemeenste middeldoorsnee zal dus wel hierin bestaan, dat men van twee willekeurig aangenomen lichamen  $B$  en  $G$  uitgaat en hiermee handelt als in fig. 1 en 4 is aangewezen.

*Groningen*, 20 Juni 1896.











Eene Studie  
OVER  
de theorie der magneto-optische verschijnselen  
in verband met het Hall-effect,

DOOR  
  
**Dr. C. H. WIND.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE).**

**Deel V. N<sup>o</sup>. 3.**

---

AMSTERDAM,  
**JOHANNES MÜLLER.**  
1896.





# Eene Studie

over

de theorie der magneto-optische verschijnselen

in verband met het Hall-effect,

DOOR

**Dr. C. H. WIND.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE).**

Deel V. N<sup>o</sup>. 3.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1896.



# Eene studie over de theorie der magneto-optische verschijnselen in verband met het Hall-effect.

## I N L E I D I N G.

1. Door een groot aantal physici zijn theorieën opgesteld tot verklaring van de magneto-optische verschijnselen. Deze geven echter meestal geen volkomen juiste beschrijving van de feiten, die door de waarnemingen zijn aan 't licht gebracht. De theorie van Goldhammer <sup>1)</sup> doet dit wel, en ook die van Lorentz <sup>2)</sup>, indien de hypothese, die er aan ten grondslag ligt, zekere aanvulling ondergaat, waarop in een vroegere mededeeling <sup>3)</sup> reeds werd gewezen. Terwijl echter de theorie van Goldhammer niet zoo eenvoudig is opgebouwd op de grondslagen der electromagnetische lichttheorie als mogelijk is, en berust op een zuiver mathematische <sup>4)</sup> hypothese, waarvan moeilijk een physische interpretatie is te geven, gaat die van Lorentz, welke overigens meer bevredigend is, uit van de misschien eenigszins verouderde Helmholtz'sche bewegingsvergelijkingen voor de electriciteit.

2. In de volgende bladzijden zal ik trachten aan te toonen, dat men, van de gewone vergelijkingen van Maxwell uitgaande en tusschen stroom en elektrische kracht voor de punten van een magnetisch veld een bijzonder verband aannemende, 'twelk de verschijnselen van het Hall-effect reeds in zich sluit, een theorie kan op-

<sup>1)</sup> Goldhammer—Wied. Ann. 46, p. 71, 1892.

<sup>2)</sup> Lorentz—Arch. néerl. 19. — Versl. en Meded. Amsterd. (2) 19, p. 233, 1884  
Van Loghem—Dissertatie, Leiden, 1883.

<sup>3)</sup> Wind—Versl. K. A. v. W. Amst., 3, p. 82, 1894.

<sup>4)</sup> Goldhammer—I. c., p. 76.

bouwen, die op bevredigende wijze rekenschap geeft van hetgeen door nauwkeurige waarneming tot dusverre omtrent de magneto-optische verschijnselen is bekend geworden, en waaruit buitendien nog verschillende gevolgtrekkingen zijn af te leiden, die aan verdere waarnemingen kunnen worden getoetst. Bedoelde theorie is ontstaan uit de reeds genoemde theorie van Lorentz door een omwerking en aanvulling, welke ik, op uitnoodiging van Prof. Lorentz zelven, heb ondernomen; zij omvat als bijzondere gevallen de gewone optische verschijnselen bij breking en reflexie tegen een diëlectricum of een metaal.

Overigens zal 't een en ander worden gezegd over het verband, dat er bestaat tusschen deze theorie en die van Goldhammer en van Drude <sup>1)</sup>, en zal worden aangewezen, hoe sommige bijzonderheden omtrent de terugkaatsing van licht tegen al of niet gemagnetiseerde metaalspiegels, onafhankelijk van elke bijzondere theorie, reeds uit algemeene beginselen kunnen worden afgeleid. Doch ook zal een poging worden gedaan om, door van zekere bepaalde opvatting omtrent het wezen der electriciteitsbeweging uit te gaan, te geraken tot het boven bedoelde, aanvankelijk slechts als hypothese vooropgestelde verband tusschen stroom en electricische kracht in een magnetisch veld; en eindelijk zullen nog eenige opmerkingen worden gemaakt betrekking hebbende op die bepaalde opvatting van het wezen der electriciteitsbeweging.

3. Herhaaldelijk zal ik mij veroorloven eenigszins uit te weiden over de wijze van afleiding of de physische interpretatie van mathematische formules, of ook over zaken, die eigenlijk meer in het algemeen op de electromagnetische theorie betrekking hebben dan in 't bijzonder op de magneto-optische verschijnselen. Ten einde daardoor het geheel niet te veel aan overzichtelijkheid te doen verliezen, heb ik sommige van die uitweidingen met kleinere letter laten drukken.

4. Bij de voltooiing van deze studie ben ik veel dank verschuldigd aan Prof. Lorentz, die mij bij het werk steeds ter zijde stond, nu eens mijn aandacht vestigend op een onjuistheid in mijne beschouwingen, dan eens een eenvoudigen weg aanwijzende of mij een nieuw denkbeeld tot uitwerking aan de hand doende, en heb ik meermalen gebruik gemaakt van, of voortgebouwd op beschouwingen, voorkomende in zijne werken over de electromagnetische lichttheorie <sup>2)</sup>. Op meer dan eene plaats zal men denkbeelden

<sup>1)</sup> Drude—Wied. Ann. 46, p. 353, 1892.

<sup>2)</sup> O. a. „La Théorie électromagnétique de Maxwell”, Leiden, 1892, en „Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern”, Leiden, 1895.



of beschouwingen aantreffen, welke ook door andere schrijvers reeds in denzelfden of eenigszins afwijkenden vorm werden gepubliceerd. Waar mij dit bekend is, zal ik er meestal melding van maken, hetzij in den tekst of door de betrokken publicatiën te citeeren.

5. Het is misschien niet overbodig met een paar woorden de verschijnselen aan te duiden, waarop deze verhandeling hoofdzakelijk betrekking zal hebben en die bekend staan als het Hall-effect, de Faraday'sche draaiing van het polarisatievlak en het verschijnsel van Kerr.

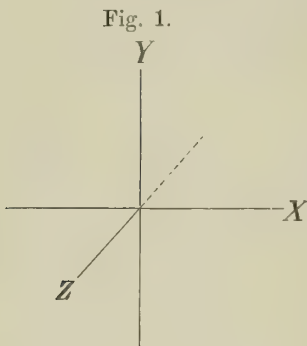
Indien een dun rechthoekig metaalplaatje een electrischen stroom geleidt in de richting van twee zijner zijden, en twee equipotentiale punten van die zijden door een geleiddraad zijn verbonden, dan zal een stroom in dezen geleiddraad worden opgewekt — meestal zeer klein in vergelijking met den eerstgenoemden stroom —, zoodra het plaatje wordt gebracht in een magnetisch veld, welks krachtlijnen er niet evenwijdig aan loopen. Dit verschijnsel wordt aangeduid met den naam Hall-effect.

Vele media bezitten de eigenschap het polarisatievlak van lineair gepolariseerd licht, dat er door gaat, te draaien, indien ze zijn geplaatst in een magnetisch veld, welks krachtlijnen niet loodrecht op de richting van den lichtstraal staan. Dit verschijnsel, reeds door Faraday ontdekt, heet de magnetische draaiing van het polarisatievlak.

Indien een lichtstraal, loodrecht op of evenwijdig aan het invalsvlak gepolariseerd, wordt teruggekaatst tegen een spiegel, vervaardigd van ijzer, cobalt of nikkel, dan zal, onder gewone omstandigheden, de teruggekaatste straal op soortgelijke wijze zijn gepolariseerd als de invallende. Wanneer echter de spiegel is gemagnetiseerd in een richting, die niet juist  $\perp$  het invalsvlak is, dan zal in den teruggekaatste straal, naast het gewone licht, ook nog een lichtcomponente optreden, die loodrecht op dat gewone licht is gepolariseerd. Hierop komt het verschijnsel neer, dat bekend staat onder den naam Kerr-effect.

## § 1. Eenige notatiën.

6. Fig 1. duidt het gebruikte coördinatenstelsel aan.
7. Korthedshalve zal herhaaldelijk worden gebruik gemaakt van notatiën uit de vector-algebra, die ook bij Lorentz <sup>1)</sup> worden gebezigd. Daarbij worden vectoren hetzij door een Duitse letter, hetzij door de drie componenten volgens de coördinaatassen, tusschen ( ) geplaatst, aangeduid. Zoo zal



$\mathfrak{E}$  of  $(u, v, w)$  den electrischen stroom,  
 $\mathfrak{F}$  of  $(X, Y, Z)$  de electrische kracht,  
 $\mathfrak{H}$  of  $(\alpha, \beta, \gamma)$  de magnetische kracht  
 voorstellen.

De tensor van een vector zal wel eens door de overeenkomstige Latijnsche letter worden aangeduid.

$\mathfrak{A}_x$  stelt de ontbondene van  $\mathfrak{A}$  volgens de  $x$ -as,  $\mathfrak{A}_n$  die volgens de normaal op een bepaald vlak,  $\mathfrak{A}_h$  die volgens een willekeurige richting in zulk een vlak zelve voor.

Bij een grensvlak tusschen twee media duidt men met  $(\mathfrak{A}_n)_1$  en  $(\mathfrak{A}_n)_2$  de limieten aan, tot welke  $\mathfrak{A}_n$  aan beide zijden van de grens nadert.

$\dot{\mathfrak{A}}_x, \ddot{\mathfrak{A}}_x$  enz. staan voor  $\partial \mathfrak{A}_x / \partial t, \partial^2 \mathfrak{A}_x / \partial t^2$  enz.,  $\dot{\mathfrak{A}}$  voor  $(\dot{\mathfrak{A}}_x, \dot{\mathfrak{A}}_y, \dot{\mathfrak{A}}_z)$ ,  $\ddot{\mathfrak{A}}$  voor  $(\ddot{\mathfrak{A}}_x, \ddot{\mathfrak{A}}_y, \ddot{\mathfrak{A}}_z)$  enz.. Het vector-product  $[\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}]$  beteekent  $(\mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_z - \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_y, \mathfrak{A}_z \mathfrak{B}_x - \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_z, \mathfrak{A}_x \mathfrak{B}_y - \mathfrak{A}_y \mathfrak{B}_x)$ , het scalaire product  $\mathfrak{A} \mathfrak{B}$  beteekent  $AB \cos \theta$ , wanneer  $\theta$  den hoek tusschen de beide vectoren aanduidt.

$$\text{Rot } \mathfrak{A} \text{ staat voor } \left( \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z}, \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial x}, \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} \right),$$

$$\text{Div } \mathfrak{A} \text{ voor } \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial z}.$$

<sup>1)</sup> Lorentz—Versuch u.s.w..

## § 2. De te beschouwen verschijnselen. Naar tijd en plaats periodieke veranderingen.

8. In het onderstaande willen we slechts electromagnetische evenwichtsstoringen in isotrope media beschouwen.

Daarbij zullen we soms te doen hebben met stationaire toestanden. Voorzoover dit evenwel niet het geval is, zullen we alleen periodieke toestandsveranderingen beschouwen en wel zoodanige, waarbij de veranderlijke grootheden, die den toestand karakteriseeren, alle kunnen worden voorgesteld als functiën  $P_0$  van den vorm

$$P_0 = e^{-\frac{2\pi}{T}(a_1 x + b_1 y + c_1 z)} \left\{ A_1 \cos \frac{2\pi}{T'}(t - a_1 x - b_1 y - c_1 z) + A_2 \sin \frac{2\pi}{T'}(t - a_1 x - b_1 y - c_1 z) \right\} \dots 1),$$

waarin  $t$  den tijd aanduidt en  $T'$  een periode, die voor al die te beschouwen grootheden een gemeenschappelijke waarde heeft van een zelfde orde als de periode van lichttrillingen. Met  $a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2$  worden daarbij constanten aangeduid, die voor al die grootheden ook een gemeenschappelijke waarde hebben, terwijl  $A_1$  en  $A_2$  constanten voorstellen van in 't algemeen verschillende waarde voor de verschillende grootheden.

Men herkent in 1) onmiddellijk den vorm van geheel algemeene uitdrukkingen, die een lichtbeweging met absorptie en van bepaalde golflengte karakteriseeren, en inderdaad willen we de electromagnetische evenwichtsstoringen, die we zullen beschouwen, ook met den naam lichtbewegingen bestempelen en ons reeds aanstonds voorstellen, dat zij in het beschouwde medium ontstaan en worden onderhouden door een lichtstraal, welke op een zijner grensvlakken, in het algemeen schuin, invalt.

De vormen  $P_0$  zijn de reële deelen van functiën  $P_0'$  van den vorm

$$P_0' = (A_1 + i A_2) e^{\delta |t - (a_1 + i a_2)x - (b_1 + i b_2)y - (c_1 + i c_2)z|} \dots 2),$$

wanneer

$$-\frac{2\pi i}{T'} = \delta \dots \dots \dots 3)$$

wordt gesteld.

De uitdrukkingen voor  $P_0$  en  $P_0'$  hebben hier betrekking op een

geheel willekeurigen stand van het coördinatenstelsel. Plaatsen we dit echter zoo, dat de  $y$ -as  $\parallel$  wordt aan de snijlijn der twee vlakken, voorgesteld door

$$\begin{aligned} a_1 x + b_1 y + c_1 z &= 0, \\ a_2 x + b_2 y + c_2 z &= 0, \end{aligned}$$

en gaan daarbij de eerste leden dezer vergelijkingen, met behoud van de symbolen  $x, y, z$  voor de nieuwe coördinaten, resp. over in

$$\begin{aligned} d_1 x + e_1 z, \\ d_2 x + e_2 z, \end{aligned}$$

dan gaat  $P_0$  over in den vorm

$$\begin{aligned} P = e^{-\frac{2\pi}{T}(d_1 x + e_1 z)} \left\{ A_1 \cos \frac{2\pi}{T}(t - d_1 x - e_1 z) \right. \\ \left. + A_2 \sin \frac{2\pi}{T}(t - d_1 x - e_1 z) \right\} \dots 4, \end{aligned}$$

en  $P'_0$  in

$$P' = (A_1 + i A_2) e^{\delta [t - (d_1 + i d_2)x - (e_1 + i e_2)z]} \dots 5).$$

Terwijl we de bespreking van deze vormen, die als de uitdrukking voor de meest algemeene lichtbeweging kunnen gelden, een oogenblik uitstellen, willen we eerst duidelijk maken, wat we beoogen met het invoeren der complexe functiën  $P'$ .

9. Onze berekeningen zullen ten doel hebben, voor de reeds genoemde veranderlijke grootheden waarden van den vorm  $P$  te zoeken, welke voldoen aan zekere grondvergelijkingen en grensvoorwaarden. Daar die echter alle lineair en homogeen zullen zijn ten opzichte van de bedoelde onbekenden en de afgeleiden daarvan naar  $x, y, z$  en  $t$ , mogen we, zoolang er geen complexe of imaginaire constanten in die vergelijkingen voorkomen, ook beginnen met te zoeken naar de complexe grootheden van den vorm  $P'$ , die er aan voldoen, en dan, bij de interpretatie van onze uitkomsten, alleen de reële deelen in aanmerking nemen.

We merken nu dadelijk op, dat we zulk een uitdrukking  $P'$  differentiëren of integreeren naar  $t$  door haar te vermenigvuldigen met  $\partial$ , resp.  $\partial^{-1}$  <sup>1)</sup>. Dit nu geeft aanleiding tot een vereenvoudiging, die in het vervolg herhaaldelijk zal worden toegepast. Om het gebruik, dat we daarvan zullen maken, duidelijk in het licht te stellen, zal ik verschillende groepen van vergelijkingen onderscheiden.

<sup>1)</sup> Een integratie-constante behoeft niet te worden toegevoegd, zoolang wij ons alleen bezighouden met de *periodieke veranderingen* in de ter sprake komende grootheden.



1°. Het is ons er om te doen, de te verklaren verschijnselen alle af te leiden uit een zeker aantal aan natuurkundige onderstellingen beantwoordende vergelijkingen tusschen de grootheden  $P$ . Die vergelijkingen zullen we noemen de *primaire vergelijkingen voor de grootheden  $P$* .

2°. Vervangen we in deze vergelijkingen, naar het boven reeds aangegeven beginsel, de reële grootheden  $P$  door de complexe  $P'$ , dan krijgen we wat we zullen noemen de *primaire vergelijkingen voor de grootheden  $P'$* .

Imaginaire of complexe constanten zouden in de vergelijkingen sub 1°. geen beteekenis hebben en mogen daarin dus niet voorkomen, en dientengevolge evenmin in de vergelijkingen sub 2°..

3°. In de laatstgenoemde vergelijkingen komen misschien afgeleiden of integralen voor van de grootheden  $P'$  naar den tijd. De differentiatien en integratiën kunnen we dan alle, of voor een gedeelte, vervangen door vermenigvuldigingen met  $\delta$ , resp.  $\delta - 1$ . Doen we dit, dan krijgen we een nieuw stel van vergelijkingen, die we *secundaire* willen noemen. Indien niet elke differentiatie naar  $t$  op de genoemde wijze is uitgevoerd, bevatten deze secundaire vergelijkingen ook nog afgeleiden naar  $t$ ; ook is het duidelijk, dat, daar  $\delta = -2\pi i / T$ , sommige van hare coëfficiënten als van  $T$  afhankelijk moeten worden beschouwd en ook complex of imaginair kunnen zijn. Komen er werkelijk zulke complexe coëfficiënten in voor, dan bewijst dit, dat er in de primaire vergelijkingen afgeleiden of integralen, van oneven orde, van  $P'$  (resp.  $P$ ) naar den tijd voorkomen.

Daar onze kennis van het mechanisme der electrische en magnetische verschijnselen nog zeer veel te wenschen overlaat, kunnen we zeker niet reeds een volledig stel natuurkundige hypothesen vinden, dat tot verklaring van al de waargenomen verschijnselen voldoende is. Wel kunnen we echter beproeven een *volledig* stel primaire vergelijkingen voor de grootheden  $P$  te vinden, volledig in dien zin, dat al de waargenomen verschijnselen er uit zijn af te leiden. En als een eerste stap daartoe kunnen we wel beginnen met, bij wijze van hypothese, aan te nemen secundaire vergelijkingen voor de grootheden  $P'$ , — die, volgens het gezegde, complexe constanten mogen bevatten — mits onder voorbehoud, dat wij, indien we eenmaal een volledig stel secundaire vergelijkingen hebben gevonden, dan de primaire vergelijkingen voor  $P'$  en daarna die voor  $P$  zoeken, welke met die secundaire vergelijkingen corresponderen. Eindelijk kunnen we dan nog trachten physische hypothesen op te stellen, waaruit die primaire vergelijkingen voor  $P$  voortvloeien.

De grondvergelijkingen, waarvan we in 't vervolg zullen uitgaan, wenschen we nu, in elk geval voorzoover daarin complexe constanten voorkomen, opgevat te zien als secundaire vergelijkingen in den aangeduiden zin.

Verder merken we nog op, dat in het vervolg, zonder dat dit telkens uitdrukkelijk zal worden vermeld, de symbolen, waarmee de reële grootheden  $P$  worden aangeduid, dikwijls ook dienst zullen doen voor de complexe grootheden  $P'$ .

10. Om nu de bespreking van de door de periodieke functiën  $P$  of  $P'$  (8.) gekarakteriseerde lichtbeweging voort te zetten, schrijven we eerst voor 5)

$$P' = AP = Ae^{\delta[t - R(x \sin \varphi + z \cos \varphi)]} \dots\dots\dots 6),$$

waarin dan  $A$  staat voor  $(A_1 + i A_2)$ ,  $R \sin \varphi$  voor  $(d_1 + i d_2)$ ,  $R \cos \varphi$  voor  $(e_1 + i e_2)$ .

In 't algemeen moeten we nu  $R$  en  $\varphi$  als complexe constanten beschouwen, doch als bijzondere gevallen kunnen natuurlijk optreden die, waarin een van beide reël is of beide het zijn. Bij de bespreking van den periodiciteitsfactor  $P$  zullen we eerst twee bijzondere gevallen behandelen om daarna tot het meest algemeene over te gaan.

11. Zijn  $\varphi$  en  $R$  reël, dan stelt

$$x \sin \varphi + z \cos \varphi = N \dots\dots\dots 7),$$

bij elke bepaalde waarde van  $N$ , de meetkundige plaats voor van punten, waarvoor op elk willekeurig tijdstip phase en amplitude der lichtbeweging dezelfde zijn. Deze meetkundige plaats zullen we hier *golffront* noemen, terwijl we onder *phasenfront* datgene zullen verstaan, wat gewoonlijk golffront heet, nl. de meetkundige plaats van punten van gelijke phase, en onder *amplitudenfront* die van de punten van gelijke amplitude, welke beide meetkundige plaatsen in het nu beschouwde geval wel, doch in het algemeen niet samenvallen.

$N$  stelt, voor elk punt, de lengte van de loodlijn voor, uit den oorsprong op het golffront door dat punt neergelaten. Voor de punten, waarvoor deze loodlijn een bepaalde waarde  $N$  heeft en wier meetkundige plaats we het golffront  $N$  zullen noemen, gaat  $P$  over in  $e^{\delta[t - RN]}$  en verandert derhalve de phase der evenwichtsstoring met den tijd op de door dezen periodiciteitsfactor aangegeven wijze.

De punten van het golffront  $(N + dN)$  hebben op den tijd  $(t + dt)$  dezelfde phase als die van het front  $N$  op den tijd  $t$ , d. i. de evenwichtsstoring plant zich gedurende het tijdselement  $dt$  voort over een afstand  $dN$ , gemeten op de normaal der golffronten, indien

$$t + dt - R(N + dN) = t - RN, \text{ d. i. wanneer } RdN = dt, \text{ of } \frac{dN}{dt} = \frac{1}{R} \dots 8).$$

Men kan dus zeggen, dat  $1/R$  de snelheid voorstelt, waarmee een golffront *van bepaalde phase* zich voortplant in de richting van de uit den oorsprong op het golffront neergelaten loodlijn, terwijl  $\varphi$  dan den hoek aanduidt, dien deze loodlijn met de positieve  $z$ -as maakt, gemeten naar den kant der positieve  $x$ -as.

Het positieve of negatieve teeken van  $R$  wijst aan, dat de evenwichtsstoring zich voortplant van den oorsprong af, of, respectievelijk, in tegengestelden zin. Absorptie heeft hier niet plaats.

12. Is  $\varphi$  reël, doch  $R$  complex en gelijk aan  $(R_1 + i R_2)$  ( $R_1$  en  $R_2$  reël genomen), dan stelt verg. 7) nog het golffront der lichtbeweging voor in den boven aangegeven zin; en dit golffront plant zich voort met een snelheid  $1/R_1$ . Doch er heeft thans absorptie plaats; er treedt nl. in de amplitude een factor

$$e^{-i\delta R_2 N} = e^{-2\pi \frac{R_2}{T} N} \dots\dots\dots 9)$$

op, en daaruit blijkt, dat wel de intensiteit der beweging nog voor alle punten van dezelfde  $N$  ten allen tijde gelijk is, maar dat die intensiteit bij positieve  $R_2$  vermindert naarmate  $N$  grooter wordt, bij negatieve  $R_2$  vermindert naarmate  $N$  kleiner wordt. Daar voor 't geval, dat er bij een werkelijke lichtbeweging absorptie optreedt, de intensiteit in de richting der voortplanting afneemt, moet in een absorbeerend medium  $R_2$  steeds hetzelfde teeken hebben als  $R_1$  (vgl. het slot van 11.). De absorptie is natuurlijk sterker, naarmate  $R_2$  numeriek grooter is.

13. Is ook nog  $\varphi$  complex — en nu komen we tot het meest algemeene geval, het geval, hetwelk bij metalen altijd voorkomt, wanneer daarin een lichtbeweging plaats heeft als gevolg van een lichtstraal, die, niet normaal, op een der begrenzende vlakken invalt — dan hebben we

$$\cos \varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \text{ en } \sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}.$$

Stellen we hierin  $\varphi = \varphi_1 + i\varphi_2$ , met  $\varphi_1$  en  $\varphi_2$  reële hoeken aanduidende, dan krijgen we

$$\cos \varphi = \zeta \cos \varphi_1 + i\theta \sin \varphi_1 \dots\dots\dots 10),$$

$$\sin \varphi = \zeta \sin \varphi_1 - i\theta \cos \varphi_1 \dots\dots\dots 11),$$

door nog te stellen

$$2\zeta = e^{-\varphi_2} + e^{\varphi_2} \dots\dots\dots 12),$$

$$2\theta = e^{-\varphi_2} - e^{\varphi_2} \dots\dots\dots 13).$$

Daarbij is

$$\zeta^2 - \theta^2 = 1 \dots\dots\dots 14),$$

en wordt, voor  $\varphi_2 = 0$ ,  $\zeta = 1$  en  $\theta = 0$ .

We hebben nu

$$P = e^{\delta} [t - (R_1 + iR_2) \{(\zeta \sin \varphi_1 - i\theta \cos \varphi_1)x + (\zeta \cos \varphi_1 + i\theta \sin \varphi_1)z\}] \dots\dots\dots 15).$$

Er komt nu niet meer een enkel golffront in den boven aangeduiden zin ter sprake, maar in de eerste plaats een phasenfront, welks vergelijking is te schrijven in den vorm

$$R_1 \zeta (x \sin \varphi_1 + z \cos \varphi_1) + R_2 \theta (x \cos \varphi_1 - z \sin \varphi_1) = N \sqrt{R_1^2 \zeta^2 + R_2^2 \theta^2} \dots\dots\dots 16),$$

als  $N$  weer dezelfde beteekenis heeft als vroeger. De voortplantingssnelheid van zulk een phasenfront gemeten op zijn normaal is nu  $1/\sqrt{R_1^2 \zeta^2 + R_2^2 \theta^2}$ .

Verder hebben we hier een amplitudenfront, welks vergelijking is te schrijven in den vorm

$$R_2 \zeta (x \sin \varphi_1 + z \cos \varphi_1) - R_1 \theta (x \cos \varphi_1 - z \sin \varphi_1) = N' \sqrt{R_1^2 \theta^2 + R_2^2 \zeta^2} \dots\dots\dots 17),$$

wanneer  $N'$  weer de lengte van de loodlijn voorstelt, uit den oorsprong op het amplitudenfront nergelaten. Zoals in het vorige geval (12.) de grootte der absorptie werd bepaald door  $R_2$  eenvoudig, wordt zij het nu door

$$\sqrt{R_1^2 \theta^2 + R_2^2 \zeta^2} \dots\dots\dots 18).$$

Noemen we  $(\varphi_1 + \chi_p)$  en  $(\varphi_1 + \chi_a)$  resp. de hoeken, die de normalen op het phasenfront en het amplitudenfront met de  $z$ -as maken, dan volgt uit 16)

$$\operatorname{tg} \chi_p = \frac{R_2 \theta}{R_1 \zeta} \dots\dots\dots 19),$$

en uit 21)

$$\operatorname{tg} \chi_a = -\frac{R_1 \theta}{R_2 \zeta} \dots\dots\dots 20).$$

In den vorm der functie  $P$  ligt (vgl. 8.) opgesloten, dat we de  $y$ -as van het coördinatenstelsel een bepaalden stand hebben gegeven. We zien nu uit den vorm der vergelijkingen 16) en 17), dat deze bepaalde stand evenwijdig is aan de richtingen van het fasenfront en het amplitudenfront. Volgens 8. is reeds ondersteld, dat de lichtbeweging in het metaal wordt teweeggebracht en onderhouden door een lichtstraal, welke op het grensvlak ergens, in 't algemeen schuin, invalt; we onderstellen nu verder, dat die lichtstraal, voordat hij het metaal binnentreedt, een gewone lichtstraal in een doorschijnend medium is, waarbij fasenfront en amplitudenfront weer samenvallen tot een enkel golffront. Dan is het evenwel duidelijk, dat zoowel het fasenfront als het amplitudenfront van de lichtbeweging binnen het metaal evenwijdig moeten zijn aan de snijlijn van het golffront der invallende lichtbeweging met het grensvlak. Daar die snijlijn  $\perp$  het invalsvlak staat, komt de genoemde onderstelling omtrent den stand van het coördinatenstelsel dus daarop neer, dat we de  $y$ -as  $\perp$  het invalsvlak aannemen.

14. Indien we nog van het coördinatenstelsel de  $z$ -as  $\perp$  het grensvlak leggen, wordt

$$R \sin \varphi = R \sin \varphi \dots \dots \dots 21),$$

wanneer  $R$  het omgekeerde van de voortplantingssnelheid van het invallende licht in het aangrenzende medium, en  $\varphi$  den invalshoek aanduidt. Hoewel deze betrekking, die voor een diëlectricum de bekende brekingswet inhoudt, eerst veel later kan worden afgeleid (46.), willen we reeds hier, in verband met het in 13. gezegde, er eenige eenvoudige gevolgen uit afleiden.

Stellen we de complexe grootheid  $R$  tijdelijk voor onder den vorm  $\varrho e^{i\tau}$ , waarbij  $\varrho$  en  $\tau$  reëel zijn, dan volgen uit 21) de betrekkingen:

$$\zeta \cos \tau \sin \varphi_1 + \theta \sin \tau \cos \varphi_1 = \frac{R}{\varrho} \sin \varphi \dots \dots \dots 22),$$

$$\zeta \sin \tau \sin \varphi_1 - \theta \cos \tau \cos \varphi_1 = 0 \dots \dots \dots 23).$$

Uit 23) volgt

$$\frac{\theta}{\zeta} = \operatorname{tg} \tau \operatorname{tg} \varphi_1 \dots \dots \dots 24),$$

en dan verder uit 14)

$$\zeta^2 = \frac{1}{1 - \operatorname{tg}^2 \tau \operatorname{tg}^2 \varphi_1}, \quad \theta^2 = \frac{\operatorname{tg}^2 \tau \operatorname{tg}^2 \varphi_1}{1 - \operatorname{tg}^2 \tau \operatorname{tg}^2 \varphi_1} \dots \dots \dots 25),$$

terwijl we dan uit 22) vinden

$$\frac{\sin \varphi_1}{\sqrt{1 - \operatorname{tg}^2 \tau \operatorname{tg}^2 \varphi_1}} = \frac{R}{\varrho} \sin \varphi \cos \tau \dots \dots \dots 26).$$

Deze vergelijking bepaalt den hoek  $\varphi_1$ , wanneer  $R$ ,  $\varphi$ ,  $\varrho$  en  $\tau$  gegeven zijn. Er blijkt o. a. uit, dat steeds

$$\operatorname{tg}^2 \varphi_1 < \cot^2 \tau \dots \dots \dots 27)$$

moet zijn.

De hoeken  $\chi_p$  en  $\chi_a$ , die met  $\varphi_1$  de richtingen van fasen- en amplitudenfront bepalen (vgl. p. 12), worden nu gevonden uit:

$$\operatorname{tg} \chi_p = \operatorname{tg}^2 \tau \operatorname{tg} \varphi_1 \dots \dots \dots 28),$$

$$\operatorname{tg} \chi_a = -\operatorname{tg} \varphi_1 \dots \dots \dots 29).$$

Het amplitudenfront is dus  $\perp$  de  $z$ -as, d. w. z.  $\parallel$  het grensvlak. Dit volgt ook uit den vorm, dien de vergelijking daarvoor, 17), nu aanneemt, nl.

$$z = N \dots \dots \dots 30).$$

Voor den vorm 18), die de absorptie bepaalt, kunnen we nu schrijven

$$\frac{R, \zeta}{\cos \varphi_1} \dots \dots \dots 31),$$



welke uitdrukking hier dus in de plaats komt van  $R_2$  bij het vorige geval, behandeld in 12.

Dat het grensvlak de richting van het amplitudenfront aangeeft is ook reeds, zonder behulp van de betrekking 21), daaruit af te leiden, dat alle punten van het grensvlak zich ten opzichte van de invallende lichtbeweging gelijk verhouden, wat de amplitude betreft, en dit dus ook wel het geval moet zijn met betrekking tot de lichtbeweging binnen het metaal.

15. Dat de periode  $T$  van de te beschouwen periodieke electromagnetische evenwichtsstorings van een zelfde orde wordt ondersteld als de periode van lichttrillingen, en we dus alleen *huitengewoon snelle* oscillatiën zullen hebben te beschouwen, brengt met zich de vereenvoudiging, dat er geen magnetisatie van het medium behoeft in rekening te worden gebracht, voorzooover er geen andere magnetische krachten optreden dan die, waarmee de periodieke evenwichtsstorings op zich zelve gepaard gaan. Bestaat er, behalve die periodieke magnetische krachten, nog een constante magnetische kracht  $\mathfrak{N}$ , dan speelt wel de aan deze  $\mathfrak{N}$  beantwoordende magnetisatie van het medium een zekere rol, maar dan behoeven toch veranderingen in die magnetisatie, tengevolge van de periodieke magnetische krachten, niet te worden aangenomen.

### § 5. De Maxwell'sche vergelijkingen en de grensvoorwaarden voor het geval, dat er geen „uitwendige” magnetische kracht bestaat.

16. Volgens de opvatting van Maxwell kan in alle lichamen het verschijnsel optreden, dat men *electrischen stroom* noemt. Voor elke plaats bezit deze ten allen tijde bepaalde grootte en richting, zoodat hij, gemeten met een bepaalde eenheid — we kiezen de electromagnetische — kan worden voorgesteld door een vector  $\mathfrak{E}$ . Naar Maxwell is deze vector solenoidaal verspreid over de ruimte, zoodat overal

$$\text{Div } \mathfrak{E} = 0 \dots\dots\dots \text{I),}$$

en bij de grens tusschen twee media

$$(\mathfrak{E}_n)_1 = (\mathfrak{E}_n)_2 \dots\dots\dots \text{II).}$$

Daaruit volgt, dat we van den electrischen stroom, voorzooover de opgegeven kenmerken betreft, een juist beeld vinden in de beweging eener onsamendrukbare vloeistof  $K$ , die de geheele ruimte

opvult. Deze vloeistof vormt dan het beeld van het agens, dat wij *electriciteit* noemen.

17. Verder is het in den geest van Maxwells theorie den vector *magnetische kracht*  $\mathfrak{H}$  in te voeren en dien voor ons geval — lichtbewegingen betreffende, bij welke (15.) de magnetische eigenschappen der media buiten rekening mogen worden gelaten te dezen opzichte — te definiëeren door de betrekking

$$\text{Rot } \mathfrak{H} = 4 \pi \mathfrak{C} \dots \dots \dots \text{A)}$$

en de voorwaarden der solenoïdale distributie:

$$\text{Div } \mathfrak{H} = 0 \dots \dots \dots \text{III),}$$

$$(\mathfrak{H}_n)_1 = (\mathfrak{H}_n)_2 \dots \dots \dots \text{IV).}$$

Bij A) behoort dan nog, zooals bekend is, de grensvoorwaarde

$$(\mathfrak{H}_h)_1 = (\mathfrak{H}_h)_2 \dots \dots \dots \text{V).}$$

18. Het komt er nu op aan de bewegingsvergelijking voor de electriciteit aan te geven.

Met het oog daarop is het wenschelijk, het beeld, hetwelk we ons naar het in 16. gezegde van de electriciteit ontwerpen, een weinig uit te werken. Daar is reeds gezegd, dat we kunnen beschouwen als beeld van de electriciteit een vloeistof  $E$ , die onsamendrukbaar is en de geheele ruimte opvult.

Deze stof  $E$  denken we ons nu op de eene of andere wijze, die we verder in 't midden kunnen laten, gekoppeld aan verschillende materiële stelsels  $\alpha_1, \alpha_2$  enz., waarvan elk beantwoordt aan een der vormen van energie  $A_1, A_2$  enz., die we aanmerken als in het electromagnetische veld kunnende voorkomen.

In ons beeld beschouwen we de stelsels  $\alpha_1, \alpha_2$  enz. als de dragers der energieën  $A_1, A_2$  enz. Zij zullen, doordat zij zijn gekoppeld aan de stof  $E$ , op deze zekere krachten uitoefenen. Deze krachten, berekend per eenheid van de stof  $E$ , waarop ze werken, stellen we voor door de symbolen  $\mathfrak{K}_i$ ; zij vormen het beeld van de vectorgrootheden, die wij noemen *op de electriciteit werkende krachten*; zij hebben in elk punt bepaalde grootte en richting.

Het is door de werking van deze krachten  $\mathfrak{K}_i$ , dat we ons voorstellen, dat de verschillende energievormen  $A_i$  geheel of gedeeltelijk in elkaar overgaan. Zij verichten bij elke verplaatsing van electriciteit ieder een arbeid gelijk aan de vermindering van den overeenkomstigen energievorm  $A_i$ . Beantwoordende aan de electromagnetische energie  $A_1$ , de electrostatische energie  $A_2$ , de thermische energie  $A_3$  (warmteontwikkeling in geleiders), de Peltier-warmte  $A_4$ , de chemische energie in een galvanische batterij  $A_5$ , de chemische energie in een electrolyt  $A_6$ , nemen we zoo achtereenvolgens aan als krachten werkende op de electriciteit: de *electriche kracht door inductie*  $\mathfrak{K}_1$ , de *dielectrische veerkracht*  $\mathfrak{K}_2$ , den *geleidingsweerstand*  $\mathfrak{K}_3$  en verdere krachten  $\mathfrak{K}_4, \mathfrak{K}_5, \mathfrak{K}_6$ , die we noemen *electromotorische krachten*.

Behalve deze krachten hebben we nog aan te nemen zekere verbindingskrachten, die er tusschen de elementen der stof  $E$  werken wegens de eigenschap der solenoïdaliteit, welke we aan die stof hebben toegekend. Deze verbindingskrachten mogen we opvatten als hydrostatische drukkkrachten, die op de elementen der stof  $E$  de werking van verwijderde elementen der stelsels  $\alpha_i$  overbrengen. Berekend weer per  $E$ -eenheid en dan voorgesteld door het symbool  $\mathfrak{K}_0$ , hebben we hier weer een kracht, welke in elk punt bepaalde richting en grootte heeft en voor ons het beeld is van den vector, dien wij noemen *electrostatische kracht*.

De som van de vectoren  $\mathfrak{K}_0$  en  $\mathfrak{K}_1$  (electrostatistische kracht en electrische kracht door inductie) noemen we *de electrische kracht* en stellen we voor door het symbool  $\mathfrak{K}$ .

Een belangrijke betrekking tusschen al de op de electriciteit werkende krachten in een zelfde punt, vloeit voort uit een verdere onderstelling, die we omtrent de stof  $E$  maken. Het is deze onderstelling, dat de stof  $E$  geen merkbare massa heeft<sup>1)</sup> en dat zij dus zelve niet de draagster kan zijn van kinetische energie, welke in wisseling zou kunnen treden met de energieën  $A_i$ . Voor de op de electriciteit werkende krachten volgt uit deze onderstelling de betrekking, dat zij in elk punt gezamenlijk evenwicht maken, zoodat voor elk punt geldt

$$\sum \mathfrak{K}_i + \mathfrak{K}_0 = 0.$$

Teneinde omtrent deze krachten nog iets naders te weten te kunnen komen, merken we het volgende op. Boven werd reeds gezegd, dat de krachten  $\mathfrak{K}_i$  bij elke (*werkelijke*) electriciteitsverplaatsing zekeren arbeid verrichten, welke wordt gemeten door de vermindering der overeenkomstige energieën  $A_i$ . Doch men kan ook spreken van den (*virtueelen*) arbeid der kracht  $\mathfrak{K}_i$ , die beantwoordt aan een willekeurige *virtueele* electriciteitsverplaatsing, ook al zal aan zulk een verplaatsing in 't algemeen geen bepaalde verandering van den overeenkomstigen energievorm beantwoorden<sup>2)</sup>.

We bepalen een willekeurige oneindig kleine virtueele electriciteitsverplaatsing door voor elk punt de oneindig kleine hoeveelheid electriciteit, die daar in bepaalde richting door een vlakte-elementje  $\perp$  die richting passeerende wordt gedacht, per eenheid van oppervlak op te geven en voor te stellen door den tensor van een vector  $\epsilon$ , waarvan de richting dan tevens de genoemde richting zal aanduiden.

<sup>1)</sup> Mocht ooit uit proefnemingen blijken, dat de electriciteit (naar bovengenoemd beeld) zelve zekere massa heeft, dan kan dat beeld met een geringe modificatie nog wel dienst doen en kunnen eveneens de verdere beschouwingen van kracht blijven; we zouden dan namelijk de elementen der stof  $E$  nog aan een nieuw stelsel  $\alpha$  gekoppeld kunnen denken, dat aan al de bewegingen der stof  $E$  deelnam en dat een eindige massa bezat en derhalve de drager kon zijn van de kinetische energie, die we volgens de proeven, vóór het aannemen van zulk een nieuw stelsel  $\alpha$ , aan de stof  $E$  zelve zouden moeten toeschrijven.

<sup>2)</sup> We mogen alleen dan spreken van een vermindering of vermeerdering van energie als geheel bepaald door een willekeurig aangenomen virtueele electriciteitsverplaatsing, wanneer we te doen hebben met energievormen, wier bedrag geheel van de plaats der electriciteit afhangt, en die dus — zooals b. v. de electrostatistische energie — geheel een potentiëel karakter bezitten. Beschouwen we daarentegen b. v. de electromagnetische energie, dan is licht in te zien, dat daarvan geen bepaalde variatie beantwoordt aan elke virtueele electriciteitsverplaatsing, die we ons kunnen denken. Hebben we een electriciteitsbeweging, dan beantwoordt daaraan op elk tijdstip een bepaalde hoeveelheid electromagnetische energie  $A_1$ , op bepaalde wijze over de ruimte verdeeld. Aan een anderen bewegingstoestand, dien men uit dezen door variatie kan verkregen denken, zal ook weer een bepaalde distributie der energie  $A_1$  voor ieder tijdstip beantwoorden. Aan de variatie van den bewegingstoestand beantwoordt nu dus wel voor elk tijdstip een bepaalde variatie der energie  $A_1$ . Doch het fingeeren van zulk een gevariëerde beweging beteekent (vgl. p. 16), dat we *voor elk oogenblik* zekere  $E$ -verplaatsing fingeeren en die virtueele  $E$ -verplaatsing zoodanige functie van den tijd laten zijn, dat de gevariëerde plaatsen van de elementen der stof  $E$  beantwoorden aan een denkbaren bewegingstoestand van de electriciteit (den gevariëerden bewegingstoestand). Indien we nu niets dan een *enkele* virtueele  $E$ -verplaatsing *voor een bepaald oogenblik* beschouwen, dan komt daardoor nog geenszins een gevariëerde electriciteitsbeweging ter sprake, zoodat er ook nog geen sprake kan zijn van een bepaalde variatie der energie  $A_1$  voor ieder punt.



Uit het gezegde volgt, dat de aan een willekeurige oneindig kleine virtueele electriciteitsverplaatsing beantwoordende arbeid  $W_i$  van de kracht  $\mathfrak{R}_i$  wordt uitgedrukt door

$$W_i = \int \mathfrak{R}_i \epsilon \, d\tau,$$

waarin  $\mathfrak{R}_i \epsilon$  het scalaire product van de vectoren  $\mathfrak{R}_i$  en  $\epsilon$  aanduidt en de integraal over de geheele ruimte moet worden genomen. In alle gevallen, waarin men den arbeid  $W_i$  op grond van waarnemingen of onderstellingen kan aangeven, stelt deze vergelijking in staat, tot een besluit omtrent den vector  $\mathfrak{R}_i$  te komen. Het verdient daarbij opmerking, dat, zoo men den arbeid  $W_i$  en dus ook de integraal  $\int \mathfrak{R}_i \epsilon \, d\tau$  kent alleen voor solenoïdale verdeelingen van den vector  $\epsilon$ , men verschillende vectoren  $\mathfrak{R}_i$  zal kunnen aangeven, die aan onze laatste vergelijking voldoen. De hieruit voortspuitende onbepaaldheid kan veelal door voor de hand liggende hypothesen (b. v. omtrent de plaats, waar  $\mathfrak{R}_i$  werkt) worden opgeheven en levert, al mocht dat niet mogelijk zijn, geenerlei bezwaar op, daar verschillende krachten  $\mathfrak{R}_i$ , die bij alle te pas komende verplaatsingen  $\epsilon$  denzelfden arbeid verrichten, toch als equivalent kunnen worden aangezien.

We beschouwen nu nader het systeem, bestaande uit de stof  $E$  en het daaraan gekoppelde stelsel  $\alpha_1$  (dit kwam boven reeds ter sprake als de drager der electromagnetische energie) en noemen dit *het electromagnetische systeem*. Ten opzichte van dit systeem kunnen we de elektrische kracht  $\mathfrak{F}$  beschouwen als voortvloeiende uit verbindingskrachten en al de andere op de electriciteit werkende krachten  $\mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_3$  enz. als *uitwendige* krachten. Daar de stof  $E$  geen massa bezit, zal in elk punt de resultante dezer uitwendige krachten gelijk zijn aan het tegengestelde van  $\mathfrak{F}$ .

Op het electromagnetische systeem kunnen we nu bekende beschouwingen uit de mechanica toepassen (in aansluiting met de ideeën van Maxwell) om er de bewegingsvergelijkingen van te leeren kennen. We kunnen b. v. het principe van d'Alembert te baat nemen. Denken we ons voor elk oogenblik een met de verbindingen vereinigbare variatie van den stand van het electromagnetische systeem en laten we die variatie een doorlopende functie van den tijd zijn, dan is die voor elk tijdstip bepaald door zekere variatiën van de coördinaten van het systeem en dan beantwoordt daaraan voor elk tijdstip een bepaalde arbeid van de uitwendige krachten, welken arbeid we willen voorstellen door  $W_u$ . Verder beantwoordt er nu aan al de opvolgende gevariëerde standen van het systeem gezamenlijk een zekere bewegingstoestand, dien wij de „gevariëerde beweging” zullen noemen. Bij deze gevariëerde beweging komen gevariëerde snelheden zoowel als een gevariëerde waarde van de kinetische energie van het systeem ter sprake. De kinetische energie van het systeem noemen we  $T$  en de variatie daarvan, welke beantwoordt aan den overgang van de werkelijke tot de gevariëerde beweging  $\delta T$ . Deze  $\delta T$  kunnen we,  $T$  als functie van de snelheden van 't systeem beschouwende, uitgedrukt denken in de variatiën dier snelheden. Geven we nu, in deze uitdrukking, aan de variatiën der snelheden waarden, die gelijk zijn aan de boven genoemde variatiën der (overeenkomstige) coördinaten van het systeem, dan krijgen we zekere oneindig kleine grootheid, die we met  $\delta' T$  zullen aanduiden en welke ook weer een functie van den tijd is. Het principe van d'Alembert geeft dan de betrekking <sup>1)</sup>

$$W_u = \frac{d}{dt} \delta' T - \delta T.$$

Daar  $W_u$  ook het tegengestelde van den arbeid der elektrische kracht  $\mathfrak{F}$  aanduidt, is het te verwachten, dat men, door de opgegeven betrekking toe te passen, kan komen tot een vergelijking, die het verband aangeeft tusschen de kracht  $\mathfrak{F}$  en de beweging der electriciteit, mits  $T$  slechts bekend is als functie van de grootheden, die deze beweging bepalen. Kennen we de electromagnetische energie  $A_1$  in haar

<sup>1)</sup> Lorentz — La théorie etc., p. 7.



afhankelijkheid van de stroomverdeeling en vatten we dan verder deze energie op als de kinetische energie van het electromagnetisch systeem, dan hebben we daarmee tevens  $T$  in haar afhankelijkheid van de stroomverdeeling en kan het zooeven bedoelde verband tusschen  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{E}$  worden afgeleid.

Inderdaad kan men b. v. op de hier aangeduide wijze komen <sup>1)</sup> tot de vergelijking

$$\text{Rot } \mathfrak{F} = - \dot{\mathfrak{H}}.$$

19. Vooral met het oog daarop, dat het niet zoo heel eenvoudig schijnt de aangeduide afleiding van de vergelijking

$$\text{Rot } \mathfrak{F} = - \mathfrak{H} \dots\dots\dots \text{B),}$$

waarbij behoort de grensvoorwaarde

$$(\mathfrak{F}_n)_1 = (\mathfrak{F}_n)_2 \dots\dots\dots \text{VI),}$$

op rationeele wijze te modificeeren voor een veld, waarin overal een constante magnetische kracht  $\mathfrak{H}$  bestaat naast de te bestudeeren electromagnetische toestandsveranderingen — het geval, waarom het ons hoofdzakelijk te doen is — komt het mij raadzaam voor, hier deze vergelijking eenvoudig aan te nemen als *een der hypothesen*, die aan de theorie van Maxwell ten grondslag liggen.

Deze opvatting komt overeen met die van Hertz en Heaviside en kan een voldoende grond vinden daarin, dat de verklaring van tal van electromagnetische verschijnselen kan worden gebaseerd op deze hypothese, in verband met de vroeger opgegeven betrekkingen A), I) . . . . V).

## § 4. Het verder verband tusschen $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{F}$ , in het bijzonder voor het geval van § 3.

20. Het stelsel vergelijkingen A), B), I) . . . . VI) is thans nog niet in staat de electromagnetische verschijnselen geheel te beschrijven, zooals die in de natuur plaats vinden. Wel zijn ze voldoende om, bij gegeven stroomverspreiding, te doen voorspellen, welke magnetische en electriche krachten er zullen optreden; maar voor een volledige verklaring van de verschijnselen is noodig te kunnen voorspellen, op welke wijze de stroomvector en de andere daarmee samenhangende grootheden over de ruimte zullen zijn verspreid onder gegeven omstandigheden, d. w. z. bij gegeven electromotorische en andere op de electriciteit werkende „uitwendige” (in den zin van p. 16) krachten. Dit wordt echter mogelijk gemaakt door de volgende beschouwingen.

Vooreerst merken we op, dat al de op de electriciteit werkende

<sup>1)</sup> Lorentz — La théorie etc..

krachten in elk punt ten allen tijde met elkaar in evenwicht zijn. Noemen we de diëlectrische veerkracht  $\mathfrak{K}_2$ , den geleidingsweerstand  $\mathfrak{K}_3$  en de electromotorische krachten gezamenlijk  $\Sigma \mathfrak{K}_e$ , dan geldt dientengevolge de betrekking

$$\mathfrak{F} + \mathfrak{K}_2 + \mathfrak{K}_3 + \Sigma \mathfrak{K}_e = 0 \dots\dots\dots 32).$$

We willen, voorzoover noodig, de electromotorische krachten  $\mathfrak{K}_e$  als gegeven onderstellen. De diëlectrische veerkracht en den geleidingsweerstand mogen we niet als explicite gegeven aannemen; zij hangen echter op zekere wijze samen met den stroomvector  $\mathfrak{C}$  en met de constanten, die den aard van 't medium bepalen. We kunnen nu — op grond van aan de waarneming ontleende feiten, betrekking hebbende op den aard van dien samenhang — komen tot een plausibele hypothese omtrent den vorm van de betrekking tusschen  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{C}$ , waarin vergelijking 32) overgaat, indien daarin  $\mathfrak{K}_2$  en  $\mathfrak{K}_3$  worden uitgedrukt in functie van  $\mathfrak{C}$  en de genoemde constanten. Om tot den bedoelden vorm voor die betrekking, welke ons stelsel van vergelijkingen zal completeeren, te geraken, zullen we eerst eenige bijzondere gevallen beschouwen.

21. *Eerste geval*: een diëlectricum, waarin geen electromotorische krachten werken.

Het bedrag der electrostatische energie, die in een zg. diëlectricum bestaat bij de electriciteitsverplaatsing (gerekend van den natuurlijke toestand af)  $\mathfrak{D}$  (hier niets anders dan de zg. diëlectrische verplaatsing), is volgens Maxwell, zoo het medium isotroop is, in elk punt per ruimte-eenheid  $\frac{1}{2} \nu \mathfrak{D}^2$  ( $\mathfrak{D}^2$  is een scalaire tweedemacht), waarin  $\nu$  zekere constante is, afhankelijk van den aard van 't medium. Aan deze electrostatische energie beantwoordt (18.) de diëlectrische veerkracht, wier arbeid bij een oneindig kleine virtueele electriciteitsverplaatsing  $\epsilon$  (van den beschouwd stand af gerekend) gemeten wordt door de vermindering der electrostatische energie, d. i. in elk punt per ruimte-eenheid door  $-\nu \mathfrak{D} \epsilon$  (vgl. noot 2, p. 16), wanneer  $\mathfrak{D} \epsilon$  weer een scalair product aanduidt. Wij hebben hier dus

$$\int \mathfrak{K}_2 \epsilon d\tau = - \int \nu \mathfrak{D} \epsilon d\tau,$$

waaraan voldaan wordt door te stellen

$$\mathfrak{K}_2 = -\nu \mathfrak{D}.$$

Nu is  $\mathfrak{C} = \dot{\mathfrak{D}}$ , of wel, voor onze periodieke bewegingen (vgl. 9.)  $\mathfrak{C} = \delta \mathfrak{D}$ , zoodat we, in het systeem van secundaire vergelijkingen (9.), het gezochte verband voor dit geval, waar de electricische kracht  $\mathfrak{F}$  met niets dan  $\mathfrak{K}_2$  heeft evenwicht te maken, kunnen uitdrukken door de vergelijking

$$\mathfrak{F} = \frac{\nu}{\delta} \mathfrak{C} \dots\dots\dots 33).$$

Daarin is nu de coëfficiënt  $\nu/\delta$  imaginair, hetgeen we hebben op te vatten in den in 9. omschreven zin. Buitendien is afhankelijkheid van  $\nu$  van de periode a priori niet uit te sluiten, indien we met oscillatiën te doen hebben.

22. *Tweede geval*: een geleider, waarin geen electromotorische krachten werken.

Bestaat er in zulk een geleidend medium een constante stroom  $\mathfrak{C}$ , dan treedt er warmteontwikkeling op. Aan de warmteontwikkeling beantwoordt als uitwen-

dige kracht de geleidingsweerstand (18.)  $\mathfrak{R}_3$ . De arbeid, die per ruimte-eenheid en gedurende een tijdselement  $dt$  door deze uitwendige kracht wordt verricht, is, volgens de wet van Joule, voor elk bepaald punt  $-x \mathfrak{E}^2 dt$  te stellen, wanneer  $x$  den zg. specifiekten weerstand aanduidt. Voor dezen arbeid kunnen we ook schrijven  $-x \mathfrak{E} \mathfrak{E} dt$  of  $-x \mathfrak{E} d\mathfrak{D}$ , waarin dan  $d\mathfrak{D}$  de *werkelijke* electriciteitsverplaatsing gedurende het tijdselement  $dt$  voorstelt.

Indien mag worden ondersteld, dat bij een *virtueele* electriciteitsverplaatsing  $\epsilon$  de arbeid van den weerstand per ruimte-eenheid voor elk punt in den overeenkomstigen vorm  $-x \mathfrak{E} \epsilon$  is te schrijven, hebben we hier te stellen voor elk punt

$$\mathfrak{R}_3 \epsilon = -x \mathfrak{E} \epsilon$$

of wel

$$\mathfrak{R}_3 = -x \mathfrak{E},$$

zoodat nu uit de betrekking 32) volgt:

$$\mathfrak{F} = x \mathfrak{E} \dots \dots \dots 34).$$

Deze vergelijking drukt de wet van Ohm uit en is dus in overeenstemming met de ervaring; in zoo verre vinden we hier een rechtvaardiging van de vooropgezette onderstelling. Geldt nu ook voor veranderlijke stroomen in een geleider de wet van Joule — en dit is wel aan te nemen — en is daar ook nog dezelfde onderstelling geoorloofd, dan kunnen we, ook voor deze, de betrekking 34), zonder meer, beschouwen als het verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$  uit te drukken. Daarbij zou dan afhankelijkheid van  $x$  van de periode a priori weer niet zijn uit te sluiten.

23. *Derde geval*: een medium, dat de eigenschappen van een diëlectricum en een geleider in zich vereenigt, zonder electromotorische krachten.

We hebben hier omzettingen tusschen electromagnetische, electrostatische en thermische energie en we moeten dienovereenkomstig aannemen, dat de electriche kracht hier evenwicht maakt met de diëlectrische veerkracht en den geleidingsweerstand.

Maken we de onderstelling, dat ook nu bij een virtueele electriciteitsverplaatsing  $\epsilon$  de arbeid van de diëlectrische veerkracht wordt voorgesteld door  $-\mathfrak{E} \epsilon \cdot \nu_1 / \delta$ , evenals in het geval van een zuiver diëlectricum (21.), en de arbeid van den weerstand door  $-x_1 \mathfrak{E} \epsilon$ , evenals in het geval van een zuiveren geleider (22.), dan is voor dit geval

$$\mathfrak{R}_2 = -\frac{\nu_1}{\delta} \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{R}_3 = -x_1 \mathfrak{E}$$

en volgt dus uit 32):

$$\delta = \left[ \frac{\nu_1}{\delta} + x_1 \right] \mathfrak{E} \dots \dots \dots 35).$$

Daarbij zullen  $\nu_1$  en  $x_1$  dan zekere constanten zijn, afhankelijk van den aard van 't medium en corresponderende met de constanten  $\nu$  en  $x$  van het eerste en het tweede geval.

Maar we zouden ons ook kunnen voorstellen, dat er, als het ware, twee soorten van electriciteit zijn, welke beide aan de werking der electriche kracht zijn onderworpen, terwijl de weerstand slechts op de eene soort, de diëlectrische veerkracht slechts op de andere soort werkt. In verband met deze opvatting zouden we den electricchen stroom hebben te ontbinden in twee deelen  $\mathfrak{E}_c$  en  $\mathfrak{E}_d$ , waarvan het eerste deel gehoorzaamt aan de wet voor zuivere geleiders, uitgedrukt door 34), en het tweede aan die voor zuivere diëlectrica, uitgedrukt door 33), zoodat

$$\mathfrak{E}_c = \frac{1}{x_2} \mathfrak{F} \quad , \quad \mathfrak{E}_d = \frac{\delta}{\nu_2} \mathfrak{F}$$

en dus het gezochte verband hier zou worden uitgedrukt door

$$\mathfrak{E} = \left[ \frac{1}{\kappa_2} + \frac{\delta}{\nu_2} \right] \mathfrak{F} \dots\dots\dots 36).$$

Bij deze opvatting zouden  $\kappa_2$  en  $\nu_2$  twee constanten zijn, afhangende van den aard van 't medium en beantwoordende aan de constanten  $\kappa$  en  $\nu$  van vroeger.

Zonder tusschen deze beide opvattingen en sommige andere, waartoe men ook zou kunnen komen, een keuze te willen doen <sup>1)</sup>, merken we op, dat de vormen voor het verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$ , die in 35) en 36) zijn uitgedrukt, beide kunnen worden beschouwd — voor het geval van periodieke stroomen — als bijzondere gevallen van de meer algemeene betrekking

$$\mathfrak{E} = p \mathfrak{F},$$

als secundaire vergelijking (9.) opgevat en waarin  $p$  een complexe constante voorstelt, afhangende van den aard van 't medium en ook van de periode der stroomwisselingen.

24. In verband met het voorgaande willen we aannemen, dat — bij de lichtbeweging in een willekeurig medium, waarin geen „uitwendige” magnetische kracht bestaat — in punten, waar geen electromotorische krachten werkzaam zijn, het bedoelde verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$  wordt uitgedrukt door de betrekking

$$\mathfrak{E} = p \mathfrak{F} \dots\dots\dots 37).$$

Daarbij vatten we deze vergelijking op als een secundaire, in de beteekenis, die daaraan in 9. werd gehecht, en  $p$  als een constante, die in 't algemeen complex is en afhangt van den aard van 't medium en van  $T$ .

Wegens het in 9. gezegde kan aan de secundaire vergelijking 37) beantwoorden een primaire vergelijking van den vorm

$$A_0 \mathfrak{E} + A_1 \mathfrak{E}' + A_2 \mathfrak{E}'' + \dots = B_0 \mathfrak{F} + B_1 \mathfrak{F}' + B_2 \mathfrak{F}'' + \dots 38),$$

wanneer  $p$  door de betrekking

$$(A_0 + A_1 \delta + A_2 \delta^2 + \dots) p = (B_0 + B_1 \delta + B_2 \delta^2 + \dots) 39)$$

met de coëfficiënten van 38) en met  $\delta$  samenhangende wordt gedacht.

De vergelijking 38) kan worden geacht den vorm van het verband voor 't geval van stationaire stroomen in zich te sluiten.

Evenals de vormen voor 't gezochte verband, die in 35) en 36) zijn uitgedrukt,

<sup>1)</sup> Van de keuze tusschen de twee genoemde opvattingen hangt het af, welke waarde men uit de waarnemingen zal afleiden voor de constanten, die men — bij ieder der twee gevallen verschillend — als beantwoordende aan de diëlectrische constante en den specifiek weerstand moet beschouwen. Bij de eerste opvatting heeft men een zuiveren geleider en een zuiver diëlectricum op te vatten als bijzondere gevallen van een medium met meer algemeene eigenschappen, gevallen nl. met dit bijzondere, dat de constante  $\nu_1$ , respectievelijk  $\kappa_1$ , de waarde nul heeft. Bij de tweede opvatting wordt voor een zuiveren geleider  $\nu_2$  en voor een zuiver diëlectricum  $\kappa_2$  oneindig, indien zulke media als bijzondere gevallen van een medium met meer algemeene eigenschappen worden beschouwd. (Vgl. Poincaré, *Electricité et Optique*, T. I, p. 190.)



liggen natuurlijk ook die, welke hun uitdrukking vinden in 33) en 34) in den vorm 38) opgesloten.

25. Voor het geval, dat er ook electromotorische krachten werken, maken deze met de electriche kracht  $\mathfrak{F}$  samen evenwicht met de vroeger genoemde uitwendige krachten. In dit geval treedt dus, ten opzichte van de beschouwingen in 21...24., de resultante van de electromotorische en de electriche kracht in de plaats van de laatste, en dus de vectorensom  $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E})$  in de plaats van den vector  $\mathfrak{F}$ , indien we de electromotorische kracht voor ieder punt door  $\mathfrak{E}$  aanduiden; alleen zou men, indien men wilde aannemen, dat op de beide soorten van electriciteit, waarvan in een deel van 23. sprake was, verschillende electromotorische krachten  $\mathfrak{E}_1$  en  $\mathfrak{E}_2$  kunnen werken, in de laatste twee vergelijkingen, die aan 36) voorafgaan,  $\mathfrak{F}$  moeten vervangen door  $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E}_1)$  en  $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E}_2)$  resp. en zou dan verg. 36) met de zooeven genoemde substitutie slechts doorgaan, indien men, voor dit geval,  $\mathfrak{E}$  definiëerde als  $(1/\kappa_2 \cdot \mathfrak{E}_1 + \delta/\nu_2 \cdot \mathfrak{E}_2) / (1/\kappa_2 + \delta/\nu_2)$ . Overigens wordt hierbij ondersteld, dat, onafhankelijk van het bestaan der electromotorische krachten, in elk ruimte-element voor de dielectriche veerkracht en den weerstand de vroegere beschouwingen kunnen blijven gelden. Dan hebben we derhalve, in plaats van verg. 37), voor het verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$  te stellen:

$$\mathfrak{E} = p(\mathfrak{F} + \mathfrak{E}) \dots\dots\dots 40).$$

Indien geen electromotorische krachten werken, is de stroomdistributie voor alle tijden bepaald als functie van de stroomdistributie op een bepaald tijdstip, wegens de betrekkingen A), B), 37), I) ... VI), daar we uit die betrekkingen twee der vectoren, b. v.  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{S}$ , geëlimineerd kunnen denken en dan nog een aantal betrekkingen overhouden, waardoor dan de derde vector,  $\mathfrak{E}$  dus, geheel wordt bepaald als functie van zijn distributie op een bepaald oogenblik. Het is intusschen duidelijk, dat we elke willekeurige electriciteitsbeweging, mits die slechts verenigbaar zij met de voorwaarden der solenoidaliteit, op ieder bepaald tijdstip kunnen verkregen denken door slechts aan de electromotorische kracht op elke plaats in de ruimte een geschikte waarde toe te kennen. Immers de willekeurige waarden van  $\mathfrak{E}$  bepalen, door de betrekkingen A) enz.,  $\mathfrak{S}$  voor ieder punt, en de willekeurige veranderingen van  $\mathfrak{E}$  eveneens de veranderingen van  $\mathfrak{S}$  met den tijd, en deze bepalen op hun beurt weer de waarden van  $\mathfrak{F}$  door de betrekkingen B) en VI); cindelijk kan men dan, wegens de betrekking 40), voor elke plaats en tijd zoodanige waarden van  $\mathfrak{E}$  kiezen, dat aan het geheele stel vergelijkingen wordt voldaan.

## § 5. De grondvergelijkingen voor het geval, dat er een „uitwendige” magnetische kracht $\mathfrak{R}$ bestaat.

26. De vergelijkingen A), B), 37) en I)...VI) vormen een volledig stel, dat voldoende is als grondslag voor de verklaring van de onder gewone omstandigheden waar te nemen optische verschijnselen, mits men aanneemt, dat het licht in de verschillende middenstoffen bestaat in zeer snelle periodieke electromagnetische toestandsveranderingen. Ook behelzen zij de verklaring van de electriche verschijnselen, die optreden, wanneer in geleiders stationaire electriche stroomen plaats vinden.

Doch niet meer liggen in dit stel vergelijkingen, in den op-

gegeven vorm, de verschijnselen opgesloten, welke bekend staan onder de namen Hall-effect, electromagnetische draaiing van het polarisatievlak en Kerr-effect (zie de Inleiding). Stel b.v., dat we een „uitwendige” magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  teweegbrengen door een constanten magnetiseerenden stroom  $\mathfrak{C}_1$  op zekere wijze over de ruimte te verspreiden, dan kunnen we het symbool  $\mathfrak{C}$  laten betrekking hebben op de electriciteitsbeweging, die, naast dien stroom  $\mathfrak{C}_1$ , nog in het veld plaats grijpt. Blevén nu de betrekkingen A), B), 37) en I)...VI), ook bij het bestaan van de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  en den magnetiseerenden stroom  $\mathfrak{C}_1$ , onveranderd van kracht voor de electriciteitsbeweging, die naast den stroom  $\mathfrak{C}_1$  nog in het veld mocht plaats vinden, dan zou een electriciteitsbeweging, gekarakteriseerd door een zekere distributie van den stroom  $\mathfrak{C}$ , welke, indien 't magnetisch veld niet bestond, zou voldoen aan de genoemde betrekkingen, ook bij het bestaan van het magnetisch veld met die betrekkingen in overeenstemming zijn en dus naast de electriciteitsbeweging  $\mathfrak{C}_1$  kunnen optreden. M. a. w. het magnetisch veld zou hoegenaamd geen invloed uitoefenen op de electriciteitsbewegingen, die naast den magnetiseerenden stroom kunnen voorkomen. Of wel, het Hall-effect noch de magneto-optische verschijnselen zouden zich voordoen. Het bestaan van deze uitwerkingen van de uitwendige magnetische kracht op de werkelijk optredende electriciteitsbeweging toont derhalve aan, dat althans niet al de betrekkingen A), B), 37), I)...VI) voor de electriciteitsbeweging  $\mathfrak{C}$  onveranderd blijven gelden, indien zulk een constante magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  bestaat.

27. Nu is het niet aan te nemen, dat de betrekkingen I) en II) eenige verandering zouden ondergaan ten gevolge van de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$ , daar zij de fundamenteele eigenschap der solenoidale distributie van den elektrischen stroom uitdrukken. In de betrekkingen A), III), IV) en V) behoeven we geen verandering aan te brengen, indien we ze slechts blijven beschouwen als gezamenlijk den vector  $\mathfrak{H}$  definiërende en we de grootheid  $\mathfrak{H}$  dan ook nu opvatten niet zoozeer als de ware magnetische kracht (wat men daaronder wil verstaan en welke waarde die zou kunnen hebben, kunnen wij in het midden laten), maar als de magnetische kracht, welke bij dezelfde stroomdistributie (die altijd denkbaar is: vgl. 25.) zou bestaan, indien de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  niet bestond.

Alleen de betrekking B), en daarmee VI), en 37) komen derhalve in aanmerking om de eene of andere modificatie te ondergaan, ten einde het geheele stel vergelijkingen rekenschap te doen geven van den invloed der uitwendige magnetische kracht op de electriciteitsbeweging.

28. Uit beschouwingen van Hopkinson, Lorentz <sup>1)</sup> e. a. blijkt, dat we de verschijnselen van het Hall-effect mathematisch kunnen beschrijven door voor het verband tusschen de vectoren  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$ , indien er een constante magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  is, de eenvoudige betrekking 37) te vervangen door

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{p} \mathfrak{E} - q [\mathfrak{N} . \mathfrak{E}],$$

waarin  $q$  een (*reële*) constante voorstelt, afhangende van den aard van 't medium. Volgens de proeven van Kundt <sup>2)</sup> zou zij, voor een bepaald magnetisch medium, wanneer dit nu eens zwak, dan eens sterk wordt gemagnetiseerd, nog evenredig moeten worden gesteld aan de magnetische susceptibiliteit van het medium.

Het ligt nu voor de hand te beproeven, of het aanbrengen van deze verandering in het verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$  niet voldoende is om ook de magneto-optische verschijnselen te verklaren. Zulk een poging zou geheel beantwoorden aan de oorspronkelijke theorie van Lorentz, zooals die door Van Loghem <sup>3)</sup> is uitgewerkt; doch daar gebleken is, dat deze niet geheel met de waarnemingen overeenstemt, is de aangebrachte verandering nog niet geheel voldoende. Wij zullen straks dezelfde hypothese met een geringe wijziging vooropstellen en aantonen, dat wij er na die wijziging een theorie op kunnen baseeren, die met de tot dusverre waargenomen verschijnselen op voldoende wijze in overeenstemming is.

29. Daar in 19. de vergelijking B) als een zuivere hypothese is voorgesteld, zou een tweede weg om tot de verklaring der nieuwe verschijnselen te komen kunnen bestaan in het aanbrengen van een wijziging in deze hypothese. Hierop komt inderdaad de theorie neer, die Drude <sup>4)</sup> voor de magneto-optische verschijnselen heeft voorgeslagen. Een korte bespreking van Drude's theorie en een vergelijking van deze met de onze zal in § 12 volgen (vgl. ook 33.). Daarbij zal blijken, dat ook deze tweede weg tot een voldoende verklaring van de verschijnselen kan leiden; doch tevens, dat de oorzaak van deze onbepaaldheid van het verklaringsstelsel voor de verschijnselen is gelegen in de omstandigheid, dat beiderlei veranderingen, die in het oorspronkelijke stel vergelijkingen kunnen worden aangebracht, in den grond volkomen gelijkwaardig zijn en dat dan ook de beide verklaringsstelsels in elkaar kunnen worden getransformeerd.

<sup>1)</sup> Lorentz — Versl. en Meded. Amst. (2) 19, 1884; Arch. néerl. 19, p. 123, 1894.

<sup>2)</sup> Kundt — Wied. Ann. 49, p. 257, 1893.

<sup>3)</sup> Van Loghem — Dissertatie, Leiden, 1883.

<sup>4)</sup> Drude — Wied. Ann. 46, p. 353, 1892.



30. De *hypothese*, die wij nu aan de verdere beschouwingen ten grondslag leggen, bestaat daarin, dat in die punten der ruimte, waar een constante magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  bestaat (gesuperponeerd over de magnetische kracht  $\mathfrak{H}$ , in den zin van 27.), het verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$  in het stelsel der secundaire vergelijkingen (9.) wordt uitgedrukt door

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{p} \mathfrak{E} - q [\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{E}] \dots \dots \dots \text{C) } ^1),$$

waarin niet alleen  $p$ , maar ook  $q$  moet worden opgevat als een in 't algemeen *complexe* constante, afhankelijk van den aard van 't medium en van de periode  $T$  der lichtbewegingen. Wegens de uit vele onderzoeken gebleken veranderingen in den specifiekten weerstand der metalen onder magnetiseerende invloeden, moeten we de mogelijkheid in het oog houden, dat  $p$  nog van de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  afhangt (vgl. 61.). In de constante  $q$  moeten ook de magnetische eigenschappen van het medium, voorzoover zij invloed hebben op de te verklaren verschijnselen, hun uitdrukking vinden; misschien zal zij voor een zelfde medium, wanneer dit nu eens sterk, dan eens zwak wordt gemagnetiseerd, aan de susceptibiliteit evenredig moeten worden gesteld.

De betrekking B) laten we onveranderd, wat we, indien we  $\mathfrak{F}$  de elektrische kracht blijven noemen, zoo hebben op te vatten, dat we in het magnetisch veld onder elektrische kracht die grootheid verstaan, welke wij er onder zouden verstaan, indien dezelfde stroom-distributie bestond, doch de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  overal nul was (vgl. 33.).

Willen we een interpretatie hebben voor de veranderde betrekking tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$ , die in onze hypothese wordt aangenomen, dan kunnen we deze (vgl. overigens 33.), in verband met het in het laatst van 25. opgemerkte, vinden in de volgende uitdrukkingswijze: De invloed van de constante magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  op de verspreiding van de vectoren  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  en  $\mathfrak{F}$  is dezelfde als die, welke, bij buitensluiting van die magnetische kracht, zou worden uitgeoefend door een electromotorische kracht  $\mathfrak{E}$ , voor elk punt in grootte en richting bepaald door de (secundaire) betrekking

$$\mathfrak{E} = q [\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{E}] \dots \dots \dots 41).$$

31. Het is niet van belang ontbloom op te merken, dat de vorm C) de eenige is, dien, bij zekere onderstelling, het onder den invloed der uitwendige magnetische kracht veranderde verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{F}$  kan aannemen. Vooreerst bedenken

<sup>1)</sup> We zouden even goed als derde grondvergelijking kunnen aannemen de betrekking

$$\mathfrak{E} = p \mathfrak{F} + r [\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{F}] \dots \dots \dots \text{C}'),$$

waarin we C) kunnen omzetten, indien we machten van  $pqN$  tegenover  $pqN$  zelf verwaarloozen en voor  $p^2q$  de constante  $r$  stellen. De te verkrijgen uitkomsten zouden dan alleen in zoo verre worden gewijzigd, dat de constante  $q$  overal werd vervangen door  $r/p^2$ .



we, dat de verschijnselen, die tot het optreden van veranderingen in dat verband doen besluiten, slechts worden waargenomen, wanneer  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{R}$  gelijktijdig van nul verschillen, en dat hun intensiteit altijd vrij wel evenredig met  $\mathcal{C}$  en, bij onveranderde richting van  $\mathfrak{R}$ , ook met  $N$  (behoudens de evenredigheid met de susceptibiliteit) is bevonden. Het ligt dus voor de hand aan te nemen, dat de aan de gewone uitdrukking voor  $\mathfrak{F}$  toe te voegen vector  $\mathfrak{B}$  in richting en grootte geheel door de beide vectoren  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{R}$  wordt bepaald en van elk van hen lineair afhangt. Laten wij dit dus aannemen en ons, voor een oogenblik, drie loodrechte assen  $l$ ,  $m$  en  $n$  denken, de eerste in de richting van  $\mathcal{E}$  en de tweede in het vlak van  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{R}$ .

Indien we nu de configuratie  $[\mathcal{E}, \mathfrak{R}, \mathfrak{B}]$  met dit assenstelsel  $180^\circ$  om de  $n$ -as laten roteeren, dan komen  $\mathcal{E}$ ,  $\mathfrak{R}$ ,  $\mathfrak{B}_l$ ,  $\mathfrak{B}_m$ , zonder van grootte te veranderen, in standen, juist tegengesteld aan de aanvangsstanden. Daar nu, volgens onze onderstelling,  $\mathfrak{B}$  geheel weer in de aanvangspositie moet komen, moeten  $\mathfrak{B}_l$  en  $\mathfrak{B}_m$  noodzakelijk nul zijn en dus de vector  $\mathfrak{B}$  loodrecht staan op het vlak door  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{R}$ . Voor het geval, dat  $\mathfrak{R}$  gelijk gericht is met  $\mathcal{E}$ , zouden deze beide vectoren dan samen nog niet ondubbelzinnig de richting van  $\mathfrak{B}$  bepalen, zoodat in dit geval  $\mathfrak{B}$  de waarde nul zal moeten aannemen. Bij willekeurige richting van  $\mathfrak{R}$  bepaalt ieder van de componenten  $\mathfrak{R}_l$  en  $\mathfrak{R}_m$  voor zich met  $\mathcal{E}$  een deel van den vector  $\mathfrak{B}$ .  $\mathfrak{R}$  is echter gelijk gericht met  $\mathcal{E}$  en heeft daarom, volgens het voorafgaande, geen aandeel in den vector  $\mathfrak{B}$ , zoodat deze alleen wordt bepaald door  $\mathfrak{R}_m$  en  $\mathcal{E}$ . Uit dit alles wordt het duidelijk, dat  $\mathfrak{B}$  wel gelijk moet zijn aan het vector-product  $[\mathfrak{R}, \mathcal{E}]$ , vermenigvuldigd met zekere constante.

Indien men nu voor deze constante een complex getal zet, hebben we dat op te vatten in zoodanigen zin als in 9. werd omschreven en beteekent dat dus, dat er in de primaire vergelijking, die aan de secundaire vergelijking  $C$ ) beantwoordt, in plaats van een enkelen toegevoegden vector  $\mathfrak{B}$  een grooter aantal vector-producten  $[\mathfrak{R}, \mathcal{E}]$ ,  $\mathfrak{R}, \mathcal{E}$ , etc., elk vermenigvuldigd met een constante (en zekere macht van  $\delta$ ), voorkomt. Doch dan is voor ieder van die afzonderlijke termen de redeneering toepasselijk, die ons zooeven leidde tot de uitdrukking voor den vector  $\mathfrak{B}$ , mits we de vooropgezette onderstelling uitbreiden over elk der nieuw bijgekomen vectoren, daarin de  $\mathcal{E}$ , zoo noodig, door de overeenkomstige afgeleide van  $\mathcal{E}$  vervangende.

32. De kracht  $\mathcal{E}$ , aan het slot van 30. genoemd, verricht bij de werkelijke electriciteitsverplaatsing geen arbeid, daar het scalaire product  $\mathcal{E}\mathcal{E}$ , hetwelk dien arbeid per tijdseenheid en per ruimte-eenheid aangeeft, nul is wegens den onderling loodrechten stand van de vectoren  $\mathcal{E}$  of  $q[\mathfrak{R}, \mathcal{E}]$  en  $\mathcal{E}$ . Ofschoon er dus geen reden is om er aan te twijfelen, dat de aangenomen vorm voor 't verband tusschen  $\mathfrak{F}$  en  $\mathcal{E}$  niet met de wet van 't behoud van arbeidsvermogen in strijd is, kunnen we ons toch de vraag stellen, vanwaar b.v. bij de gewone inrichting van de proeven over het Hall-effect de energie afkomstig is, die door den secundairen of Hall-stroom als warmte wordt ontwikkeld. De volgende redeneering geeft, tot zekere hoogte, een antwoord op deze vraag.

We stellen ons een rechthoekig stukje metaalblad (goud of ijzer of eenig ander metaal, dat het Hall-effect vertoont) voor, loodrecht op de krachtlijnen in een magnetisch veld  $\mathfrak{R}$  geplaatst. Aan twee tegenover elkaar gelegen zijden van den rechthoek zijn de electroden van den primairen of hoofdstroom bevestigd, die gevoed wordt door den een of anderen stroomgever. Aan de andere twee zijden, op punten, welke, indien  $\mathfrak{R} = 0$  is, equipotentiaal zijn, bevinden zich de electroden voor den secundairen of Hall-stroom, die door een willekeurige verbindingsketen kan vloeien. Terwijl nu, zoolang  $\mathfrak{R} = 0$  is, de stroomlijnen in het blaadje parallel aan het laatstgenoemde paar zijden zullen loopen, zal er in de elementen van het blaadje, indien  $\mathfrak{R}$  zekere waarde krijgt, een stroomcomponente optreden, loodrecht op die zijden. Deze nieuwe stroomcomponente kunnen we hier nu voor elk punt als den secundairen stroom beschouwen en de componenten in de oude rich-

ting dan als den primairen opvatten. De totale warmteontwikkeling, volgens de wet van Joule, mag dan worden gesplitst in hoofdstroomwarmte en Hall-stroomwarmte, ook voor de elementen van het metaalblaadje, daar altijd  $\mathfrak{E}_l^2 + \mathfrak{E}_m^2 = \mathfrak{E}^2$ , indien  $\mathfrak{E}_l$  en  $\mathfrak{E}_m$  de ontbondenen van  $\mathfrak{E}$  in twee onderling loodrechte richtingen zijn.

Onze vergelijking C) zegt nu, dat in de elementen van het metaalblaadje de primaire stroom een transversale electromotorische kracht opwekt; deze onderhoudt den secundairen stroom. De waarde van  $q$  is als zoo klein te beschouwen, dat de genoemde transversale electromotorische kracht zeer klein is ten opzichte van  $\mathfrak{F}$  en de secundaire stroom dus ook zeer klein is ten opzichte van den hoofdstroom. Nu zegt echter verg. C) ook, dat de secundaire stroom op zijn beurt gepaard gaat met een electromotorische kracht in tegengestelde richting van den hoofdstroom. De hoofdstroom ondergaat daardoor een verzwakking, die weer zeer klein is ten opzichte van den secundairen stroom en derhalve als een kleine grootheid van de tweede orde mag worden beschouwd. De intensiteit van den hoofdstroom kan dus worden voorgesteld door  $I_0(1 - \mathcal{A}^2)$ , wanneer  $I_0$  de intensiteit zou zijn, zoo de electromotorische tegenkracht niet bestond, en  $\mathcal{A}$  zekere zeer kleine grootheid van de eerste orde is. De stroomgever, welks electromotorische kracht  $E$  moge bedragen, stelt derhalve slechts een hoeveelheid energie  $E I_0(1 - \mathcal{A}^2)$  beschikbaar in plaats van  $E I_0$ , doch de warmteontwikkeling, die met den hoofdstroom correspondeert, zal, volgens de wet van Joule, slechts  $E I_0(1 - 2\mathcal{A}^2)$  bedragen, zoodat er nog een hoeveelheid energie  $E I_0 \mathcal{A}^2$  meer aan den stroomgever wordt onttrokken dan als warmte in den hoofdstroom vrijkomt. Dit surplus is het klaarblijkelijk, dat in den Hall-stroom als Joule-warmte, eveneens een zeer kleine hoeveelheid van de tweede orde, vrij moet komen. Voor deze redeneering is het onverschillig, of de weerstand op zich zelf onder den invloed der magnetisatie verandert of niet.

Men ziet, dat, ten opzichte van deze redeneering, het geval van den Hall-stroom eenigszins analoog is aan dat van polarisatie-, inductie- en extrastroomen.

33. De vraag doet zich voor, wat wij thans hebben te verstaan onder den vector  $\mathfrak{F}$ , die in de vergelijkingen B) en C) voorkomt.

Willen we ons geheel vrij houden van eenig beeld omtrent het mechanisme der verschijnselen, dan kunnen we de vergelijking B) opvatten eenvoudig als definitie van den vector  $\mathfrak{F}$  en de vergelijking C) een geheel hypothetisch karakter toekennen. Dit komt daarop neer, dat we in het magnetisch veld electricische kracht  $\mathfrak{F}$  blijven noemen dezelfde functie van den stroomvector, die we electricische kracht hebben genoemd in een niet gemagnetiseerd veld, nl. de functie, die door verg. B) wordt gedefinieerd.

Willen we daarentegen gebruik blijven maken van het in 18. aangeduide beeld omtrent het mechanisme, dan kunnen we den invloed van de magnetische kracht  $\mathfrak{F}$  op tweërlei wijze opvatten.

We kunnen ons ten behoeve van den nieuw optredenden vector  $\mathfrak{E} = q [\mathfrak{R} . \mathfrak{E}]$  een nieuw stelsel  $\alpha$  voorstellen, hetwelk de aan  $\mathfrak{E}$  beantwoordende krachten op de electriciteit gaat uitoefenen, zoodra de magnetische kracht  $\mathfrak{R}$  optreedt. Met deze opvatting is het in overeenstemming, indien we den vector  $\mathfrak{E}$  een electromotorische kracht noemen (vgl. ook 't slot van 30.).

Doch we kunnen ook dit nieuwe stelsel  $\alpha$  laten samenvallen met een der reeds vroeger aangenomen stelsels  $\alpha_i$ , b. v. met het stelsel  $\alpha_1$ , dat we in het beeld hebben opgenomen ten behoeve van de electricische kracht door inductie. Doen we dit, dan nemen we echter daarmee  $\mathfrak{E}$  op in de electricische kracht door inductie en moeten we als de geheele electricische kracht door inductie thans verstaan de resultante van de kracht  $\mathfrak{R}_1$  van vroeger en deze nieuwe kracht  $\mathfrak{E}$ . Daarmee wordt dan ook de geheele electricische kracht, volgens het in 18. omschreven begrip, door deze nieuwe componenten gewijzigd. We moeten dan nl. als electricische kracht opvatten den vector  $\mathfrak{F}_D$ , die met  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{E}$  samenhangt door de betrekking

$$\mathfrak{F}_D = \mathfrak{F} + \mathfrak{E}.$$

Doen we dit, dan kunnen we voor B) schrijven

$$\begin{aligned} \text{of wel} \quad & \text{Rot } (\mathfrak{F}_D - \mathfrak{E}) = -\dot{\mathfrak{H}}, \\ \text{voor C)} \quad & \text{Rot } (\mathfrak{F}_D - q[\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{E}]) = -\dot{\mathfrak{H}} \dots\dots\dots \text{B}'), \\ & \mathfrak{F}_D = \frac{1}{p} \mathfrak{E} \dots\dots\dots \text{C}') \\ \text{en voor VI)} \quad & [(\mathfrak{F}_D - q[\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{E}])_h]_1 = [(\mathfrak{F}_D - q[\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{E}])_h]_2 \dots\dots\dots \text{VI}'). \end{aligned}$$

Aan deze opvatting beantwoordt het dus, indien we voor een magnetisch veld wel de vergelijkingen B) en C) blijven handhaven, doch ophouden den daarin voorkomenden vector  $\mathfrak{F}$  de elektrische kracht te noemen, integendeel dezen naam toekennen aan den vector  $\mathfrak{F}_D$  of  $(\mathfrak{F} + \mathfrak{E})$  (vgl. verder hierover § 12).

34. Omtrent een eigenaardige wijze, waarop men de onderstelling, dat  $q$  complex is, kan opvatten, zal later (§ 16) nog iets worden opgemerkt.

Het imaginaire deel van  $q$  zou reeds in 't gewone Hall-effect bij veranderlijke stroomen een rol kunnen spelen. Dit zou mogelijk door geschikte waarnemingen zijn te constateeren.

## § 6. Voortplanting van een lichtbeweging in een willekeurig medium bij magnetisatie evenwijdig aan het invalsvlak.

35. Wij zullen nu onderzoeken, welke constante factoren er naast den periodiciteitsfactor  $P$  in de uitdrukkingen voor de componenten van  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{H}$  moeten optreden bij een evenwichtsstoring, die zich in een willekeurig medium zal kunnen voortplanten onder den invloed van een uitwendige magnetische kracht  $\mathfrak{N}$ , en aan welke voorwaarden de in de uitdrukking voor  $P$  voorkomende constante  $R$  daartoe moet voldoen.

Daarbij zullen wij ons voorloopig bepalen tot het geval, dat  $\mathfrak{N} \perp$  de  $y$ -as staat, en leggen we de  $z$ -as in de richting van  $\mathfrak{N}$ . Dit komt, in verband met de reeds gemaakte beperking omtrent de richting van de  $y$ -as (vgl. het slot van 13.), daarop neer, dat we de magnetische kracht evenwijdig aan het invalsvlak van den op het metaal vallenden lichtbundel onderstellen.

36. Substitueeren we nu de waarde van  $\mathfrak{F}$  uit C) in B), er rekening mee houdende, dat de vector  $\mathfrak{N}$  geen componente heeft in de richting van de  $x$ - en de  $y$ -as, en passen we de betrekking I) toe, dan gaat B) over in

$$\frac{1}{p} \text{Rot } \mathfrak{E} + q N \frac{\partial}{\partial z} \mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{H}} \dots\dots\dots \text{B}_1).$$

In de verdere berekeningen zullen we overal termen met een hogere macht van  $p q N$  als factor, naast termen met  $p q N$  zelf, verwaarloozen; hiervoor hebben we, wegens de geringe intensiteit van het Hall-effect, a priori wel eenigen grond — in elk geval is het voor een eerste benadering geoorloofd.

In aansluiting met het in 9. gezegde is bij al de componenten van de vectoren  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{H}$ , daar zij van den tijd en de coördinaten afhangen door den factor  $P$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} = \delta . . , \quad \frac{\partial}{\partial x} = - \delta R \sin \varphi . . , \quad \frac{\partial}{\partial y} = 0 . . , \quad \frac{\partial}{\partial z} = - \delta R \cos \varphi . .$$

Dit toepassende op I) vindt men

$$u \sin \varphi + w \cos \varphi = 0 . . . . . 42).$$

Indien we met  $a$  en  $b$  constanten aanduiden, die voorloopig onbepaald blijven, kunnen we dus stellen:

$$\left. \begin{aligned} u &= a \cos \varphi . P \\ v &= b . P \\ w &= - a \sin \varphi . P \end{aligned} \right\} . . . . . 43),$$

waarna uit B<sub>a</sub>) volgt:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= - R \cos \varphi \left[ \frac{1}{p} b - q N a \cos \varphi \right] . P \\ \beta &= R \left[ \frac{1}{p} a + q N b \cos \varphi \right] . P \\ \gamma &= R \sin \varphi \left[ \frac{1}{p} b - q N a \cos \varphi \right] . P \end{aligned} \right\} . . . . . 44).$$

Uit A) zijn dan na ontwikkeling, behalve een identiteit, de volgende voorwaarden, waaraan de constanten  $a$ ,  $b$  en  $R$  moeten voldoen, af te leiden:

$$b = \pm i a . . . . . 45),$$

$$R^2 = \frac{4 \pi p}{\delta (1 \pm p q N i \cos \varphi)} . . . . . 46).$$

Stellen we  $R_0$  datgene, wat  $R$  wordt voor  $N = 0$ , zoodat

$$R_0^2 = \frac{4 \pi p}{\delta} . . . . . D),$$

en verder

$$\mu = \frac{1}{2} p q N . . . . . E),$$

zoodat, in verband met onze vroegere opmerking, machten van  $\mu$



naast  $\mu$  te verwaarloozen zijn, dan kunnen we voor 46) schrijven

$$R = R_0 (1 \mp \mu i \cos \varphi) \dots \dots \dots F),$$

37. Met invoering van 45), E) en F) in 43), C) en 44) krijgen we nu:

$$\left. \begin{aligned} u &= a \cos \varphi \cdot P \\ v &= \pm i a \cdot P \\ w &= -a \sin \varphi \cdot P \end{aligned} \right\} \dots G), \quad \left. \begin{aligned} X &= \frac{a}{p} (\cos \varphi \pm 2\mu i) \cdot P \\ Y &= \pm i \frac{a}{p} (1 \pm 2\mu i \cos \varphi) \cdot P \\ Z &= -\frac{a}{p} \sin \varphi \cdot P \end{aligned} \right\} \dots H),$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \mp i R_0 \frac{a}{p} \cos \varphi (1 \pm \mu i \cos \varphi) \cdot P \\ \beta &= R_0 \frac{a}{p} (1 \pm \mu i \cos \varphi) \cdot P \\ \gamma &= \pm i R_0 \frac{a}{p} \sin \varphi (1 \pm \mu i \cos \varphi) \cdot P \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots K).$$

Deze vergelijkingen geven, in verband met D), E) en F) en de uitdrukking voor  $P$ , die uit 6) volgt, een mathematisch volledige beschrijving van de bij onze onderstellingen mogelijke lichtbewegingen van de periode  $T$ , in hun afhankelijkheid van de constanten  $p$  en  $q$  van het medium, de grootte der magnetische kracht en den hoek  $\varphi$ .

38. Er liggen in de vergelijkingen D). . . . K) twee verschillende oplossingen opgesloten, hetgeen door de dubbele teekens is aangeduid. De bovenste teekens hebben gezamenlijk betrekking op de eene, de onderste op de andere der beide oplossingen. Uit verg. F) blijkt reeds, dat de beide mogelijke lichtbewegingen, die in deze oplossingen haar mathematische uitdrukking vinden, ten opzichte van voortplantingssnelheid en absorptie in het algemeen een weinig verschillen, wanneer  $\mu$  niet nul is. Bij de verdere interpretatie van de gevonden oplossingen zullen we twee gevallen afzonderlijk beschouwen, dat van een diëlectricum en dat van een metaal.

39. In een diëlectricum kunnen we (vgl. 21.)  $p$  imaginair, en dus, volgens D),  $R_0$  reëel stellen. Om nu het geval, dat  $\mathfrak{R}$  loodrecht staat op het grensvlak, waarop de lichtbeweging invalt, meer bijzonder in het oog te vatten — voor 't geval, dat  $\mathfrak{R} \parallel$  het grensvlak is, zouden we met zeer geringe wijziging in de redeneering, tot in hoofdzaak dezelfde conclusiën komen — hebben we, zooals later zal blijken <sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \cos \varphi &= \cos \varphi_0 \mp \mu i \sin^2 \varphi_0 \dots \dots \dots 47), \\ \sin \varphi &= \sin \varphi_0 \pm \mu i \sin \varphi_0 \cos \varphi_0 \dots \dots \dots 48), \end{aligned}$$

waarin  $\varphi_0$  een reëlen hoek voorstelt.

<sup>1)</sup> Zie p. 37, verg. 68).

Stellen we voorloopig  $\mu = \mu_1 + i\mu_2$  en  $R = R_1 + iR_2$ , met  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $R_1$  en  $R_2$  reële constanten bedoelende, dan vinden we nu uit G) onmiddellijk, met verwaarloozing, als altijd, van machten van  $\mu$ ,

$$\begin{aligned} R_1 &= (1 \pm \mu_2 \cos \varphi_0) R_0 \dots\dots\dots 49), \\ R_2 &= \pm \mu_1 \cos \varphi_0 R_0 \dots\dots\dots 50). \end{aligned}$$

Door de uitdrukkingen voor  $\cos \varphi$  en  $\sin \varphi$  volgens 47) en 48), na vervanging van  $\mu$  door  $(\mu_1 + i\mu_2)$ , te vergelijken met die volgens 10) en 11), vindt men, dat voor dit geval  $\zeta = 1$  is te stellen, en dan volgt uit 14. (vgl. de uitdrukking 31)), dat de absorptie geheel door  $R_2$  wordt bepaald. Het dubbele teeken van  $R_2$  in 50) wijst dan echter aan, dat voor een der beide mogelijke lichtbewegingen  $R_1$  en  $R_2$  verschillend teeken zouden hebben, wat op een negatieve absorptie zou wijzen (vgl. 12.) Dit ware ongerijmd, en we zien dus, dat  $\mu_1$  nul,  $\mu$  dus zuiver imaginair,  $q$  derhalve reëel moet zijn. We komen zoo tot de gevolgtrekking, dat, indien  $p$  imaginair is,  $q$  niet anders dan reëel kan zijn. Dit is van belang bij het zoeken van een physischen grondslag voor de betrekking C) (vgl. 98.).

Nu kunnen we voor 47) en 48) schrijven

$$\begin{cases} \cos \varphi = \cos \varphi_0 \pm \mu_2 \sin^2 \varphi_0 \\ \sin \varphi = \sin \varphi_0 \mp \mu_2 \sin \varphi_0 \cos \varphi_0 \end{cases} \dots\dots\dots 51)$$

en blijkt, dat de hoek  $\varphi$  in dit geval reëel is, maar wegens zijn afhankelijkheid van  $\mu_2$  een weinig in grootte verschilt al naar de waarde van  $N$ .

40. Ter vereenvoudiging voeren we een hulpecoördinatenstelsel in, waarvan de  $x'$ -as,  $OX'$ , in het golf-front, de  $z'$ -as,  $OZ'$ , langs de normaal daarop valt en de  $y$ -as de oude richting behoudt (Fig. 2). De transformatieformules worden:

$$\begin{cases} x \cos \varphi - z \sin \varphi = x' \\ x \sin \varphi + z \cos \varphi = z' \end{cases}.$$

Indien we nu  $aP/p = \xi e^{i\eta}$  en  $p = ip'$  stellen, met  $\xi$ ,  $\eta$  en  $p'$  reële grootheden aanduidende, waarvan

de eerste van de coördinaten afhangt, de tweede lineair van de coördinaten en den tijd afhangt en de derde een constante is, en  $R_0 (1 \mp \mu_2 \cos \varphi)$  kortweg door  $R_0'$  voorstellen, kunnen we voor de componenten van  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{S}$  volgens de nieuwe assen uit G), H) en K) afleiden:

$$\begin{aligned} \begin{cases} [u']^1 = -p' \xi \sin \eta \\ [v] = \mp p' \xi \cos \eta \\ [w'] = 0 \end{cases} \dots\dots\dots G'), & \begin{cases} [X'] = \xi \cos \eta (1 \mp 2\mu_2 \cos \varphi) \\ [Y] = \mp \xi \sin \eta (1 \mp 2\mu_2 \cos \varphi) \\ [Z'] = \xi \cos \eta \mp 2\mu_2 \sin \varphi \end{cases} \dots\dots\dots H'), \\ & \begin{cases} [\alpha'] = \pm R_0' \xi \sin \eta \\ [\beta] = R_0' \xi \cos \eta \\ [\gamma'] = 0 \end{cases} \dots\dots\dots K'). \end{aligned}$$

We zien aan den vorm dezer vergelijkingen, dat in ieder bepaald punt de vectoren  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{S}$  met constante snelheid cirkels in het golf-front beschrijven, evenals

<sup>1)</sup> Het symbool van een vectorcomponente of een vector of ook van den tensor van een vector, tusschen  $[]$  geplaatst, zal voortaan aanduiden, dat bepaaldelijk de reële grootheden ( $P$  en niet meer  $P'$  [vgl. 9.]) worden bedoeld. Doch ook zal in het vervolg dikwijls, gelijk tot dusverre, de nadere aanduiding door  $[]$  worden weggelaten.

ook de ontbondene van § volgens het golf-front. De cirkels worden bij de beide mogelijke lichtbewegingen in verschillenden zin beschreven. De vector  $\mathfrak{s}$  zelf beweegt zich niet in het golf-front, maar in het vlak, dat tot vergelijking heeft:

$$(2\mu_2 \sin \varphi) x' \pm (1 \mp 2\mu_2 \cos \varphi) z' = \text{const.} \dots\dots\dots 52),$$

een vlak dus dat  $\parallel$  de  $y$ -as is en met het golf-front een kleinen hoek  $s$  maakt, bepaald door

$$s = \pm 2\mu_2 \sin \varphi \dots\dots\dots 53).$$

Daar, zooals gemakkelijk is na te gaan, het scalaire product  $\mathfrak{E}\mathfrak{S}$  nul is, staan de vectoren  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{S}$  steeds loodrecht op elkaar. De vectoren  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{S}$  zijn bij de eene lichtbeweging steeds gelijk, bij de andere steeds tegengesteld gericht.

Het reeds in 38. genoemde verschil in voortplantingssnelheid (vgl. 49)) van de beide *circulair gepolariseerde* lichtbewegingen, brengt de magnetische draaiing van het polarisatievlak tweeweg (vgl. § 11).

41. Voor 't geval van de lichtbeweging in een metaal gelden ook nog de betrekkingen 47) en 48), doch  $\varphi_0$  is daarin dan als complex op te vatten. We blijven daarom hier, evenals in 13., stellen

$$\cos \varphi = \xi \cos \varphi_1 + i \theta \sin \varphi_1 \dots\dots\dots 10),$$

$$\sin \varphi = \xi \sin \varphi_1 - i \theta \cos \varphi_1 \dots\dots\dots 11).$$

Beschouwen we van den vector  $\mathfrak{E}$  alleen dat deel  $\mathfrak{E}_1$ , hetwelk volgens H) niet explicite van  $\mu$  afhangt, dan hebben we

$$\left. \begin{aligned} u &= \mp i \cos \varphi \cdot v \\ w &= \pm i \sin \varphi \cdot v \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 54), \quad \left. \begin{aligned} X_1 &= \mp i \cos \varphi \cdot Y_1 \\ Z_1 &= \pm i \sin \varphi \cdot Y_1 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 55),$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \mp i \cos \varphi \cdot \beta \\ \gamma &= \pm i \sin \varphi \cdot \beta \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 56).$$

Stellen we nu, wat altijd kan,  $F_1 = \xi e^{i\eta}$ ,  $p = k e^{i\ell}$ ,  $\mp R_0 (1 \pm \mu i \cos \varphi) = r e^{is}$  — met  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $k$ ,  $\ell$ ,  $r$ ,  $s$  reële grootheden bedoelende, waarvan alleen  $\eta$  van den tijd en alleen  $\xi$  en  $\eta$  van de coördinaten afhangen — en voeren we de waarden van  $\cos \varphi$  en  $\sin \varphi$  uit 10) en 11) in, dan vinden we uit H) voor de componenten van  $\mathfrak{E}_1$ , alleen op de reële deelen lettende (vgl. 9.),

$$\left. \begin{aligned} [X_1] &= \pm \xi (\theta \sin \varphi_1 \cos \eta + \zeta \cos \varphi_1 \sin \eta) \\ [Y_1] &= \xi \cos \eta \\ [Z_1] &= \pm \xi (\theta \cos \varphi_1 \cos \eta - \zeta \sin \varphi_1 \sin \eta) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 11''),$$

uit G) voor de componenten van  $\mathfrak{E}$  respectievelijk dezelfde uitdrukkingen met daarin  $\xi$  vervangen door  $k\xi$  en  $\eta$  door  $(\eta + \ell)$ , en eindelijk uit K) voor de componenten van  $\mathfrak{S}$  respectievelijk nogmaals dezelfde uitdrukkingen met daarin  $\xi$  vervangen door  $r\xi$  en  $\eta$  door  $(\eta + s)$ .

Daaruit volgt nu:

$$1^\circ \quad [X_1] \sin \varphi_1 + [Z_1] \cos \varphi_1 \mp [Y_1] \theta = 0 \dots\dots\dots 57)$$

en de overeenkomstige betrekkingen voor de componenten van  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{S}$ , waaruit is af te leiden, dat voor elk punt zoowel  $\mathfrak{E}_1$  als  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{S}$  voortdurend vallen in het vlak, dat tot vergelijking heeft

$$x \sin \varphi_1 + z \cos \varphi_1 \mp y \theta = \text{const.} \dots\dots\dots 58);$$

$$2^\circ \quad [\mathfrak{E}_1]^3 = \xi^3 \zeta^3 \dots\dots\dots 59),$$

$$[\mathfrak{E}]^3 = k^3 \xi^3 \zeta^3 \dots\dots\dots 60),$$

$$[\mathfrak{S}]^3 = r^3 \xi^3 \zeta^3 \dots\dots\dots 61),$$

<sup>1)</sup> Vgl. noot p. 30.

zoodat de drie vectoren standvastig van grootte zijn;

$$3^{\circ} \quad \left\{ \frac{d}{dt} [X_1] \right\}^2 + \left\{ \frac{d}{dt} [Y_1] \right\}^2 + \left\{ \frac{d}{dt} [Z_1] \right\}^2 = \text{const.}$$

en wat daarmee overeenkomt voor de componenten van  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{S}$ , waaruit volgt, dat de cirkelbewegingen van de drie vectoren met standvastige snelheid geschieden;

4° dat de zin dezer cirkelbewegingen voor elk der drie vectoren dezelfde, doch bij de beide mogelijke lichtbewegingen tegengesteld is;

5° dat

$$\begin{aligned} [\mathcal{E}] [\mathfrak{S}_1] &= [C] [F_1] \cos \widehat{\mathcal{E} \mathfrak{S}_1} = k \xi^2 \zeta^2 \cos l, \\ [\mathcal{E}] [\mathfrak{S}] &= [C] [H] \cos \widehat{\mathcal{E} \mathfrak{S}} = k r \xi^2 \zeta^2 \cos (l - s), \\ [\mathfrak{S}_1] [\mathfrak{S}] &= [F_1] [H] \cos \widehat{\mathfrak{S}_1 \mathfrak{S}} = r \xi^2 \zeta^2 \cos s, \end{aligned}$$

waaruit, in verband met het sub 2° opgemerkte, volgt:

$$\widehat{\mathcal{E} \mathfrak{S}_1} = l, \quad \widehat{\mathcal{E} \mathfrak{S}} = (l - s), \quad \widehat{\mathfrak{S}_1 \mathfrak{S}} = s,$$

dat dus de configuratie der drie vectoren naar tijd en plaats standvastig is (wat ook reeds uit het sub 2° en 3° opgemerkte volgt) en, op zeer kleine richtingsverschillen na, bij de beide mogelijke lichtbewegingen alleen daardoor verschilt, dat, met betrekking tot  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{S}_1$ ,  $\mathfrak{S}$  bij beide tegengesteld is gericht. Dit laatste wegens het dubbele teeken van de uitdrukking, waarvoor  $r e^{i s}$  is gezet, en het daaruit volgende  $\pi$  bedragende verschil tusschen de waarden van  $s$  (resp. het teekenverschil van  $r$ ) voor de beide mogelijke lichtbewegingen.

42. Zonder ons nu verder te willen bezighouden met de vraag, of er in een al of niet gemagnetiseerd metaal van een lichtstraal in den gewonen zin sprake kan zijn, en — zoo niet — wat we dan misschien als lichtstraal in zekeren zin zouden mogen opvatten en wat er voor de beide mogelijke lichtbewegingen dan omtrent de richting van dien lichtstraal uit de mathematische uitdrukkingen zou zijn af te leiden, kunnen we thans hetgeen we omtrent de lichtbeweging in een metaal reeds vonden als volgt resumeeren.

Zoodra  $N$  een eindige waarde heeft — het is voor 'tgeen we nu zullen zeggen geheel onverschillig, of de magnetische kracht is gericht  $\perp$  of  $\parallel$  het grensvlak <sup>1)</sup> — zijn er twee bewegingstoestanden mogelijk. Valt er op een grensvlak een lichtstraal van zeker trillingsgetal onder zekeren invalshoek in, dan worden door de constanten  $p$  en  $q$  van het metaal <sup>2)</sup> en grootte en richting van de magnetische kracht twee richtingen  $OZ'_+$  en  $OZ'_-$  bepaald, die beide in het invalsvlak zijn gelegen en onderling slechts weinig verschillen. Deze richtingen, die met de  $z$ -as hoeken  $\varphi_1$  maken, bepaald door verg. 26), spelen een gewichtige rol bij de lichtbewegingen binnen het metaal, al zijn ze niet als de voortplantingsrichtingen daarvan op te vatten. Met elk der richtingen  $OZ'_+$  en  $OZ'_-$  correspondeert nl. een lichtbeweging, die — bij behoorlijke constitutie van het invallende licht, waarvoor we in de volgende § de eischen zullen opstellen — zich inderdaad binnen het metaal zal voortplanten. Deze beide lichtbewegingen hebben eenigszins, ofschoon zeer weinig, verschillende richtingen van phase-front, doch bij beide staat dit  $\perp$  het invalsvlak, zonder  $\perp$  de lijn  $OZ'$  te staan. De normaal op het phase-front toch wijkt verder

<sup>1)</sup> De berekeningen van 39., 40. en 41. zijn, voor 't geval van magnetisatie evenwijdig aan grens- en invalsvlak, geheel van toepassing, indien  $\varphi_1$  door  $(\frac{1}{2}\pi - \varphi_1)$  en  $\theta$  door  $-\theta$  wordt vervangen.

<sup>2)</sup> De complexe constante  $p$  sluit de twee optische constanten van het metaal in zich, de complexe „Hall-constante”  $q$  twee zg. magneto-optische constanten.



van de normaal op het grensvlak af dan de lijn  $OZ'$  <sup>1)</sup>). De voortplantingssnelheden van deze phase-fronten, in de richting van de normalen er op, zijn voor de beide lichtbewegingen een weinig verschillend. En ook is dit met de absorptie het geval; doch het amplitudo-front blijft bij beide  $\parallel$  het grensvlak.

Voor elk der beide lichtbewegingen is een vlak aan te geven, welks snijlijn met het invalsvlak  $\perp OZ'$  staat en evenwijdig waaraan in ieder punt de vectoren  $\mathcal{E}$ ,  $\mathfrak{F}_1$  en  $\mathfrak{S}$  met standvastige snelheid cirkels beschrijven. Deze cirkels worden bij de ene lichtbeweging in den eenen, bij de andere in den anderen zin beschreven, terwijl de normaal op het genoemde „vibratievlak” met de lijn  $OZ'$  een hoek maakt, op weinig na gelijk van grootte, doch naar verschillenden kant voor de beide bundels (verg. 58)). Deze hoek is grooter, naarmate de geleidende eigenschappen ( $\theta$ ) van het medium tegen de dielectricische meer op den voorgrond treden. De configuratie der vectoren  $\mathcal{E}$ ,  $\mathfrak{F}_1$  en  $\mathfrak{S}$  is voor alle punten dezelfde en blijft ook voortdurend onveranderd. Zij verschilt bij beide lichtbewegingen, op zeer weinig na, niet dan door den zin van  $\mathfrak{S}$ .

De totale elektrische kracht  $\mathfrak{F}$  bestaat, behalve uit den vector  $\mathfrak{F}_1$ , nog uit een zeer kleine component, die in het  $xy$ -vlak roteert (zie vergg. H)); daardoor heeft de totale elektrische kracht een vibratievlak, dat eenigszins afwijkt van dat van  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{S}$ , en volbrengt zij ook in de configuratie der drie vectoren  $\mathcal{E}$ ,  $\mathfrak{F}$   $\mathfrak{S}$  zeer kleine oscillatiën.

## § 7. Terugkaatsing en breking bij de grens van twee media, waarvan het eene, nl. dat, waarin het gebroken licht zich beweegt, Hall-effect vertoont en het andere noch Hall-effect, noch absorptie — en dat wel voor 't geval van magnetisatie evenwijdig aan het invalsvlak. De theorie van het Kerr-effect.

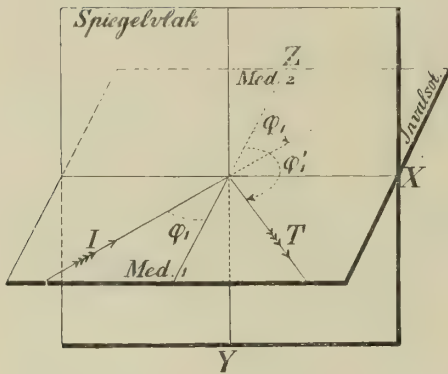
43. We willen nu, door toepassing van de grensvoorwaarden, het verband zoeken, dat er tusschen de constanten, die de in twee aan elkaar grenzende media mogelijke lichtbewegingen karakteriseeren, moet bestaan, opdat die lichtbewegingen gelijktijdig kunnen plaats grijpen — en wel voor het geval, aan 't hoofd dezer § vermeld. Daarbij zullen we twee bijzondere gevallen behandelen, 1° dat, waarbij de

<sup>1)</sup> Dit blijkt uit verg. 28). Ook volgt uit die vergelijking, dat bij een zuiveren geleider (eenen, waarin geen dielectricische verplaatsing kan bestaan), indien  $p$  daarvoor reëel mag worden gesteld (vgl. 22.), de normaal op het phase-front juist tweemaal zoo ver van die op het grensvlak afwijkt als de lijn  $OZ'$ ;  $\tau$  zou dan nl.  $= \frac{1}{2} \pi$  worden. Dat zou echter alleen streng doorgaan voor  $N = 0$ ; voor  $N \neq 0$  zou het bij benadering waar zijn.

magnetische kracht  $\perp$  het grensvlak staat,  $2^\circ$  dat, waarin zij evenwijdig aan grens- en invalsvlak is gericht. Beide gevallen liggen opgesloten in het meer algemeene geval, dat we in § 6 zijn beginnen te beschouwen. Het eerste geval noemen we dat van *polaire*, het tweede dat van *aequatoriale* terugkaatsing en breking. We zullen ze naast elkaar behandelen, doch moeten, daar vroeger aangenomen werd, dat de  $z$ -as in de richting der magnetische kracht  $\mathfrak{R}$  loopt, voor beide gevallen het coördinatenstelsel verschillend plaatsen ten opzichte van het grensvlak der beide media. Het vlak van teekening als evenwijdig aan dat grensvlak beschouwende, duiden we door figg. 3 en 4 den stand van het coördinatenstelsel voor beide gevallen aan.

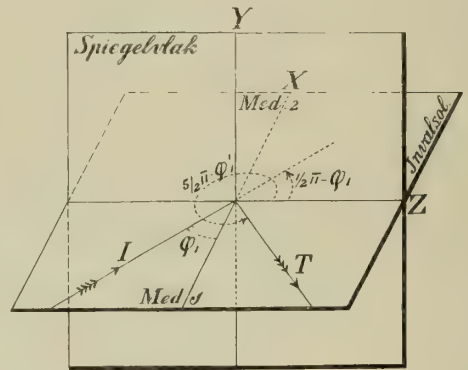
(Polair.)

Fig. 3.



(Aequatoriaal.)

Fig. 4.



44. De grensvoorwaarden II), IV), V) en VI), die we zullen hebben toe te passen, nemen hier den vorm aan:

$$\begin{array}{ll|ll} (w)_1 = (w)_2; & (\alpha)_1 = (\alpha)_2, & (u)_1 = (u)_2; & (\alpha)_1 = (\alpha)_2, \\ (X)_1 = (X)_2, & (\beta)_1 = (\beta)_2, & (Y)_1 = (Y)_2, & (\beta)_1 = (\beta)_2, \\ (Y)_1 = (Y)_2; & (\gamma)_1 = (\gamma)_2. & (Z)_1 = (Z)_2; & (\gamma)_1 = (\gamma)_2. \end{array}$$

45. In het eerste medium hebben we twee lichtbewegingen te onderscheiden, eene, naar het grensvlak gericht, den invallenden bundel  $I$ , eene, van het grensvlak komende, den teruggekaatste bundel  $T$ . Deze beide bundels kunnen we mathematisch beschrijven door vergelijkingen van den vorm van 43), 44) en de uit 43) met behulp van (1) af te leiden vergelijkingen, met overal echter  $\mu = 0$  gesteld. Het verband 45) tusschen  $b$  en  $a$ , welks noodzakelijkheid voor een medium met Hall-effect in een magnetisch veld werd afgeleid, heeft hier niet te bestaan. Wel geeft ook hier een be-

(*Polair.*) | (*Aequatoriaal.*)  
trekking als D) het verband tusschen de constanten  $R$  en  $p$ , die bij het eerste medium behooren.

We zullen nu in het vervolg met een index 1, een index 2 of een accent respectievelijk aanduiden, of een grootheid op de lichtbeweging in het eerste medium, op die in het metaal of, in 't bijzonder, op den teruggekaatste straal  $T'$  betrekking heeft. Den invalshoek van  $I$ , gemeten als in figg. 3 en 4 is aangeduid, noemen we in beide gevallen  $\varphi_1$  en het supplement van den hoek van terugkaatsing  $\varphi_1'$ , den hoek van terugkaatsing daarbij op de gewone wijze metende, d. i. van de normaal op het grensvlak af, doch naar den anderen kant dan den invalshoek. Dan is het duidelijk, dat in de uitdrukkingen 43) en 44) voor  $\varphi$ , bij  $I$  en  $T'$  respectievelijk in de plaats moeten komen

$$\varphi_1 \text{ en } \varphi_1' \quad \left| \quad \begin{array}{l} (\frac{1}{2}\pi - \varphi) \text{ en} \\ (\frac{1}{2}\pi - \varphi_1') \text{ of wel } (\frac{1}{2}\pi - \varphi_1'). \end{array} \right.$$

We hebben dus nu, voor  $a$  en  $b$  van 36. resp.  $\sigma_1$  en  $s_1$  stellende, ter beschrijving van  $I_1$ :

$$\left. \begin{array}{l} u = \sigma_1 \cos \varphi_1 \cdot P_1 \\ v = s_1 \cdot P_1 \\ w = -\sigma_1 \sin \varphi_1 \cdot P_1 \\ X = \frac{\sigma_1 \cos \varphi_1}{p_1} \cdot P_1 \\ Y = \frac{s_1}{p_1} \cdot P_1 \\ Z = -\frac{\sigma_1 \sin \varphi_1}{p_1} \cdot P_1 \end{array} \right\}, \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{Hetzelfde als hiernaast, doch} \\ \text{met verwisseling van } \sin \varphi_1 \text{ en} \\ \cos \varphi_1; \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \alpha = -R_1 \frac{s_1 \cos \varphi_1}{p_1} \cdot P_1 \\ \beta = R_1 \frac{\sigma_1}{p_1} \cdot P_1 \\ \gamma = R_1 \frac{s_1 \sin \varphi_1}{p_1} \cdot P_1 \end{array} \right\};$$

$$P_1 = e^{\delta} |t - R_1 (x \sin \varphi_1 + z \cos \varphi_1)|,$$

$$R_1^2 = \frac{4\pi p_1}{\delta};$$

voor  $T'$  hetzelfde, doch met de symbolen  $\sigma_1$ ,  $s_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $P_1$  van accenten voorzien; en eindelijk voor het licht, dat zich binnen het metaal moet voortbewegen (vergg. D) . . . K) en 6)):

<i>(Polair.)</i>		<i>(Aequatoriaal.)</i>
$u = a_2 \cos \varphi_2 \cdot P_2$	}	
$v = \pm i a_2 \cdot P_2$		
$w = - a_2 \sin \varphi_2 \cdot P_2$		
$X = \frac{a_2}{p_2} (\cos \varphi_2 \pm 2 \mu i) \cdot P_2$	}	
$Y = \pm i \frac{a_2}{p_2} (1 \pm 2 \mu i \cos \varphi_2) \cdot P_2$		
$Z = - \frac{a_2}{p_2} \sin \varphi_2 \cdot P_2$		
$\alpha = \mp i R_{20} \frac{a_2}{p_2} \cos \varphi_2 (1 \pm \mu i \cos \varphi_2) \cdot P_2$	}	
$\beta = R_{20} \frac{a_2}{p_2} (1 \pm \mu i \cos \varphi_2) \cdot P_2$		
$\gamma = \pm i R_{20} \frac{a_2}{p_2} \sin \varphi_2 (1 \pm \mu i \cos \varphi_2) \cdot P_2$		
		<p>Hetzelfde als hiernaast, doch met verwisseling van <math>\sin \varphi_2</math> en <math>\cos \varphi_2</math>;</p>
$P_2 = e^{\delta} [t - R_2 (x \sin \varphi_2 + z \cos \varphi_2)]$ , $R_2 = R_{20} (1 \mp \mu i \cos \varphi_2)^{-1}$ ,		
$R_{20}^2 = \frac{4 \pi p_2}{\delta}, \mu = \frac{1}{2} p_2 q N;$		

terwijl overal

$$\delta = - \frac{2 \pi i}{T'}.$$

46. De grensvoorwaarden moeten nu leeren, welk verband er tusschen de verschillende constanten moet bestaan, indien werkelijk deze uitdrukkingen gezamenlijk een mogelijke lichtbeweging in de beide media zullen voorstellen.

De grensvoorwaarde

geeft

$$(w)_1 = (w)_2 \quad | \quad (u)_1 = (u)_2$$

$$\sigma_1 P_1 \sin \varphi_1 + \sigma_1' P_1' \sin \varphi_1' = a_2 P_2 \sin \varphi_2 \dots \dots \dots 62),$$

voor  $z = 0$  en onafhankelijk van  $x$ . | voor  $x = 0$  en onafhankelijk van  $z$ .

Hieruit volgt in de eerste plaats, dat,  
onafhankelijk van  $x$ , voor  $z = 0$ , | onafhankelijk van  $z$ , voor  $x = 0$ ,

$$P_1 = P_1' = P_2$$

moet zijn. Dit geeft vooreerst

$$\sin \varphi_1' = \sin \varphi_1$$

<sup>1)</sup> Een aan het symbool voor een grootheid toegevoegde index 0 beteekent hier en overal in het vervolg, evenals vroeger, dat de grootheid betrekking heeft op het geval  $N = 0$ .



$$(Polair.) \quad | \quad (Aequatoriaal.)$$

en dus, daar (zie figg. 3 en 4)

$$\frac{3}{2}\pi > \varphi_1' > \frac{1}{2}\pi > \varphi_1 > -\frac{1}{2}\pi, \\ \varphi_1' = \pi - \varphi_1 \dots\dots\dots 63),$$

maar verder

$$R_2 \sin \varphi_2 = R_1 \sin \varphi_1 \dots\dots\dots 64)$$

of, als we nog  $\varphi_{20}$  definiëeren door

$$R_2 \sin \varphi_2 = R_{20} \sin \varphi_{20} \dots\dots\dots 65)$$

en

$$R_1 = \lambda R_{20} \dots\dots\dots 66)$$

stellen,

$$\frac{\sin \varphi_{20}}{\sin \varphi_1} = \lambda \dots\dots\dots 67).$$

We hebben nu verder, wegens de betrekking, die er tusschen  $R_2$  en  $R_{20}$  bestaat (vgl. p. 36),

$$\left. \begin{aligned} \sin \varphi_2 &= \sin \varphi_{20} \pm \mu i \sin \varphi_{20} \cos \varphi_{20} \\ \cos \varphi_2 &= \cos \varphi_{20} \mp \mu i \sin^2 \varphi_{20} \end{aligned} \right\} 68). \quad \left| \begin{aligned} \sin \varphi_2 &= \sin \varphi_{20} \pm \mu i \sin^2 \varphi_{20} \\ \cos \varphi_2 &= \cos \varphi_{20} \mp \mu i \sin^2 \varphi_{20} \operatorname{tg} \varphi_{20} \end{aligned} \right\} 68).$$

Eindelijk volgt nog uit 62)

$$(\sigma_1 + \sigma_1') \sin \varphi_1 = a_2 \sin \varphi_2$$

of wel

$$\sigma_1 + \sigma_1' = a_2 \lambda (1 \pm \mu i \cos \varphi_{20}) \quad | \quad \sigma_1 + \sigma_1' = a_2 \lambda (1 \pm \mu i \sin \varphi_{20})$$

en vindt men, door toepassing van de andere grensvoorwaarden, behoudens betrekkingen, die afhankelijk van de andere zijn,

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1' &= a_2 \frac{\lambda^2}{\cos \varphi_1} [\cos \varphi_{20} \pm \mu i (1 + \cos^2 \varphi_{20})], \\ \sigma_1' &= a_2 \lambda^2 (\pm 1 - 2 \mu \cos \varphi_{20}), \\ \sigma_1' &= a_2 \frac{\lambda}{\cos \varphi_1} (\pm i \cos \varphi_{20} - \mu \cos^2 \varphi_{20}). \end{aligned} \right| \left. \begin{aligned} \sigma_1 - \sigma_1' &= a_2 \frac{\lambda^2}{\cos \varphi_1} (\cos \varphi_{20} \mp \mu i \sin^2 \varphi_{20} \operatorname{tg} \varphi_{20}), \\ s_1 + s_1' &= a_2 \lambda^2 (\pm 1 - 2 \mu \sin \varphi_{20}), \\ s_1 - s_1' &= a_2 \frac{\lambda}{\cos \varphi_1} (\pm i \cos \varphi_{20} - \mu \cos^2 \varphi_{20} \operatorname{tg} \varphi_{20}). \end{aligned} \right\}$$

Hieruit volgt

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= (\pm i s_{10} + \mu c) a_2 \\ \sigma_1 &= (\sigma_{10} \pm i \mu d) a_2 \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} s_1' &= (\pm i s_{10}' + \mu c') a_2 \\ \sigma_1' &= (\sigma_{10}' \pm i \mu d') a_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 69),$$

wanneer we  $s_{10}$ ,  $s_{10}'$ ,  $\sigma_{10}$ ,  $\sigma_{10}'$ ,  $c$ ,  $c'$ ,  $d$  en  $d'$  bepalen door:

$$\left. \begin{aligned} s_{10} + s_{10}' &= \lambda^2 \\ s_{10} - s_{10}' &= \lambda \frac{\cos \varphi_{20}}{\cos \varphi_1} \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \sigma_{10} + \sigma_{10}' &= \lambda \\ \sigma_{10} - \sigma_{10}' &= \lambda^2 \frac{\cos \varphi_{20}}{\cos \varphi_1} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 70),$$

<i>(Polair.)</i>		<i>(Aequatorial.)</i>
$\left. \begin{aligned} c + c' &= -2\lambda^2 \cos \varphi_{20} \\ c - c' &= -\lambda \frac{\cos 2\varphi_{20}}{\cos \varphi_1} \\ d + d' &= \lambda \cos \varphi_{20} \\ d - d' &= \lambda^2 \frac{1 + \cos^2 \varphi_{20}}{\cos \varphi_1} \end{aligned} \right\} 71).$	$\left  \begin{aligned} c + c' &= -2\lambda^2 \sin \varphi_{20} \\ c - c' &= -\lambda \frac{\cos 2\varphi_{20}}{\cos \varphi_1} \operatorname{tg} \varphi_{20} \\ d + d' &= \lambda \sin \varphi_{20} \\ d - d' &= -\lambda^2 \frac{\sin^3 \varphi_{20}}{\cos \varphi_1 \cos \varphi_{20}} \end{aligned} \right\} 71).$	

De hulpgrootheden  $s_{10}$ ,  $s_{10}'$  ...  $d'$  zijn, behalve van de constante  $\lambda$ , slechts van  $\varphi_{20}$  en  $\varphi_1$  afhankelijk, of, daar  $\varphi_{20}$  weer in  $\varphi_1$  en  $\lambda$  kan worden uitgedrukt, slechts van  $\varphi_1$ . Terwijl 63) en 64) het verband aangeven, dat er tusschen  $\varphi_1$ ,  $\varphi_1'$  en  $\varphi_2$  moet bestaan, geven dus de vergelijkingen 69) het verband aan, dat er bij bepaalden invalshoek  $\varphi_1$ , bestaat tusschen de constanten (amplitudines en phasen), die, naast de constanten der media, den invalenden, den teruggekaatste en den gebroken bundel verder bepalen.

47. Laat nu in het metaal twee bundels naast elkaar bestaan (alles bij een bepaalden invalshoek  $\varphi_1$ ), de eene beantwoordende aan de bovenste, de andere aan de onderste der dubbele teekens en verder bepaald resp. door waarden  $a_{2+}$  en  $a_{2-}$  voor de constante  $a_2$ . Dan behooren bij elk van hen twee bundels in het eerste medium, bepaald resp. door zoodanige waarden  $s_{1+}$  etc. en  $s_{1-}$  etc. van de constanten  $s_1$  etc., dat (vgl. 69)):

$$\left. \begin{aligned} s_{1+} &= (i s_{10} + \mu c) a_{2+} & s_{1+}' &= (i s_{10}' + \mu c') a_{2+} \\ \sigma_{1+} &= (\sigma_{10} + i \mu d) a_{2+} & \sigma_{1+}' &= (\sigma_{10}' + i \mu d') a_{2+} \end{aligned} \right\} \dots 72),$$

en

$$\left. \begin{aligned} s_{1-} &= (-i s_{10} + \mu c) a_{2-} & s_{1-}' &= (-i s_{10}' + \mu c') a_{2-} \\ \sigma_{1-} &= (\sigma_{10} - i \mu d) a_{2-} & \sigma_{1-}' &= (\sigma_{10}' - i \mu d') a_{2-} \end{aligned} \right\} \dots 73).$$

Wij stellen nu de voorwaarde, dat de beide invallende bundels samen vormen lineair gepolariseerd licht met een amplitudo der stroomvibratiën gelijk aan de eenheid, en vragen naar den aard van het teruggekaatste en het gebroken licht. We onderscheiden daarbij twee gevallen.

Geval I. De electriciteitstrillingen geschieden  $\parallel$  het invalsvlak, zoodat is gegeven:  $s_{1+} + s_{1-} = 0$ ,  $\sigma_{1+} + \sigma_{1-} = 1$ , en we vragen:

$$a_{2+}, \quad a_{2-}, \quad s_{1+}' + s_{1-}' = b_s \quad \text{en} \quad \sigma_{1+}' + \sigma_{1-}' = a_p.$$

Geval II. De electriciteitstrillingen geschieden  $\perp$  het invalsvlak, zoodat is gegeven:  $s_{1+} + s_{1-} = 1$ ,  $\sigma_{1+} + \sigma_{1-} = 0$ , en we vragen:

(*Polair.*) | (*Aequatoriaal.*)

$$a_{2+}, a_{2-}, s_{1+}' + s_{1-}' = a_s \text{ en } \sigma_{1+}' + \sigma_{1-}' = b_p.$$

Uit de vergelijkingen 72) en 73) vinden we nu voor geval I

$$a_{2+} = \frac{s_{10} + i\mu c}{2 s_{10} \sigma_{10}} \quad a_{2-} = \frac{s_{10} - i\mu c}{2 s_{10} \sigma_{10}} \dots\dots\dots 74),$$

$$a_p = \frac{\sigma_{10}'}{\sigma_{10}} \quad b_s = \frac{s_{10} c' - s_{10}' c}{s_{10} \sigma_{10}} \mu \dots\dots 75);$$

en voor geval II

$$a_{2+} = -\frac{i\sigma_{10} + \mu d}{2 s_{10} \sigma_{10}} \quad a_{2-} = \frac{i\sigma_{10} - \mu d}{2 s_{10} \sigma_{10}} \dots\dots\dots 76),$$

$$a_s = \frac{s_{10}'}{s_{10}} \quad b_p = \frac{\sigma_{10} d' - \sigma_{10}' d}{s_{10} \sigma_{10}} \mu \dots\dots 77).$$

Substitueeren we in 75) en 77) de waarden van  $s_{10}$ ,  $s_{10}'$  etc. uit 70) en 71) en daarna die van  $\lambda$  uit 67), dan krijgen we

$$\begin{aligned} a_p &= \frac{tg(\varphi_1 - \varphi_{20})}{tg(\varphi_1 + \varphi_{20})} \\ b_s &= -\frac{\sin 2\varphi_1 \sin \varphi_{20}}{\sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20}) \cos(\varphi_1 - \varphi_{20})} \mu \quad \left| \quad b_s = -\frac{\sin 2\varphi_1 \sin \varphi_{20} tg \varphi_{20}}{\sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20}) \cos(\varphi_1 - \varphi_{20})} \mu \right. \quad 78), \\ a_s &= -\frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_{20})}{\sin(\varphi_1 + \varphi_{20})} \\ b_p &= -\frac{\sin 2\varphi_1 \sin \varphi_{20}}{\sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20}) \cos(\varphi_1 - \varphi_{20})} \mu \quad \left| \quad b_p = \frac{\sin 2\varphi_1 \sin \varphi_{20} tg \varphi_{20}}{\sin^2(\varphi_1 + \varphi_{20}) \cos(\varphi_1 - \varphi_{20})} \mu \right. \quad 79). \end{aligned}$$

Deze uitdrukkingen voor  $a_p$ ,  $b_s$ ,  $a_s$  en  $b_p$  zijn in 't algemeen complex. Brengen we ze tot den normaalvorm  $\xi e^{i\eta}$  met reële  $\xi$  en  $\eta$  terug, dan geven de moduli  $\xi$  de amplitudines en de argumenten  $\eta$  de fasen aan van de vier hier bedoelde lichtbundels, vergeleken met den invallenden lichtbundel, waaruit zij door reflexie ontstaan.

In figg. 7 en 8 (p. 75) zijn standen aangegeven, die, volgens onze notatiën, bij de lichttrillingen in de verschillende bundels, de stroomvector inneemt, wanneer hij bij positief gerekende amplitudo een phase heeft, tusschen 0 en  $\pi$  gelegen. De invallende en de teruggekaatste bundels, beide  $\perp$  of  $\parallel$  het invalsvlak gepolariseerd, zouden we als gelijk van phase beschouwen, wanneer op eenig oogenblik en op eenige plaats van het spiegelvlak de aan alle vier beantwoordende stroomvectoren hun maximumwaarde bereikten en daarbij resp. standen, evenwijdig aan  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ , innamen. Die richtingen  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  noemen we de *standaardrichtingen* resp. voor  $\perp$  en  $\parallel$  het invalsvlak gepolariseerd invallend dan wel teruggekaast licht. (In geval I (zie boven) correspondeeren met  $T_3$  en  $T_4$  van figg. 7 en 8 resp.  $a_p$  en  $b_s$ , in geval II resp.  $b_p$  en  $a_s$ .)

De volledige uitdrukking voor den stroomvector in elk der teruggekaatste bundels heeft den vorm  $\xi e^{i\eta} A.P$ , wanneer die van den invallenden bundel eenvoudig  $A.P$  is.

Daar  $P = e^{\delta} [t - \dots]$  en  $\delta = -2\pi i / T$ , is het duidelijk, dat de  $\eta$  voor elk der teruggekaatste bundels aangeeft de *phase-vertraging* met betrekking tot het invallende licht, waaruit hij ontstaat.

We stellen nu

$$\frac{R_{20}}{R_1} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_{20}} = \sigma e^{i\tau} \dots\dots\dots 80),$$

definiëeren twee hulpgrootheden  $\bar{\rho}$  en  $\omega$  door de betrekking

$$\bar{\rho} e^{i\omega} = \cos \varphi_{20} = \sqrt{1 - \sigma^{-2} e^{-2i\tau} \sin^2 \varphi_1},$$

waaruit volgt

$\bar{\rho}^2 \cos 2\omega = 1 - \sigma^{-2} \sin^2 \varphi_1 \cos 2\tau$ ,  $\bar{\rho}^2 \sin 2\omega = \sigma^{-2} \sin^2 \varphi_1 \sin 2\tau$ ,  
en verder de hulpgrootheden  $m$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$ ,  $\delta_4$ ,  $\bar{p}_1$ ,  $\bar{p}_2$ ,  $\bar{p}_3$ ,  $\bar{p}_4$   
door de betrekkingen:

$$m = \frac{\sigma \bar{\rho}}{\cos \varphi_1},$$

$$tg \delta_1 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{1 + m \cos(\tau + \omega)}, \quad \bar{p}_1^2 = 1 + m^2 + 2m \cos(\tau + \omega),$$

$$tg \delta_2 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{-1 + m \cos(\tau + \omega)}, \quad \bar{p}_2^2 = 1 + m^2 - 2m \cos(\tau + \omega),$$

$$tg \delta_3 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{-tg^2 \varphi_1 + m \cos(\tau + \omega)}, \quad \bar{p}_3^2 = tg^4 \varphi_1 + m^2 - 2m tg^2 \varphi_1 \cos(\tau + \omega),$$

$$tg \delta_4 = \frac{m \sin(\tau + \omega)}{tg^2 \varphi_1 + m \cos(\tau + \omega)}, \quad \bar{p}_4^2 = tg^4 \varphi_1 + m^2 + 2m tg^2 \varphi_1 \cos(\tau + \omega).$$

Dan hebben we

$$\begin{aligned} \sin(\varphi_1 + \varphi_{20}) &= \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_1 e^{i\delta_1}, \\ \sin(\varphi_1 - \varphi_{20}) &= \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_2 e^{i\delta_2}, \\ \cos(\varphi_1 + \varphi_{20}) &= \cos^2 \varphi_1 \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_3 e^{i\delta_3}, \\ \cos(\varphi_1 - \varphi_{20}) &= \cos^2 \varphi_1 \sigma^{-1} e^{-i\tau} \bar{p}_4 e^{i\delta_4}, \\ tg \varphi_{20} &= \sin \varphi_1 \sigma^{-1} \bar{\rho}^{-1} e^{-i(\tau + \omega)}. \end{aligned}$$

Bedenken we nu nog, dat

$$\mu = \frac{1}{2} p_2 q N$$

en dat

$$p_2 = \frac{R_{20}^2 \delta}{4\pi} = \frac{R_1^2 \delta}{4\pi} \sigma^2 e^{2i\tau} = -\frac{\sigma^2}{2AV} e^{i(2\tau + \frac{1}{2}\pi)} \dots\dots\dots 81),$$

wanneer  $A$  en  $V$  golflengte en voortplantingssnelheid van het beschouwde licht in de eerste middenstof (het dielectricum) voorstellen, en stellen we eindelijk de complexe grootheid  $qN$

$$qN = \rho e^{iS} \dots\dots\dots 82),$$



(Polair.) | (Aequatoriaal.)

zoodat

$$\mu = -\frac{\sigma^2}{4AV} \rho e^{i(2\tau + \frac{1}{2}\pi + S)} \dots\dots\dots 83),$$

dan vinden we voor de gevraagde normaalvormen  $\xi e^{i\eta}$ :

$$\left. \begin{aligned} a_p &= \frac{\bar{p}_2 \bar{p}_3}{p_4 p_1} \cdot e^{i(\delta_2 + \delta_3 - \delta_4 - \delta_1)} \\ b_s &= \frac{\sigma^4}{p_1^2 \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \cdot e^{i(4\tau - 2\delta_1 - \delta_4 + \frac{1}{2}\pi + S)} \\ b_s &= \frac{\sigma^3 \sin \varphi_1}{\rho p_1^2 \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \cdot e^{i(3\tau - \omega - 2\delta_1 - \delta_4 + \frac{1}{2}\pi + S)} \end{aligned} \right\} 84),$$

$$\left. \begin{aligned} a_s &= \frac{\bar{p}_2}{p_1} \cdot e^{i(\delta_2 - \delta_1 + \pi)} \\ b_p &= \frac{\sigma^4}{p_1^2 \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \cdot e^{i(4\tau - 2\delta_1 - \delta_4 + \frac{1}{2}\pi + S)} \\ b_p &= \frac{\sigma^3 \sin \varphi_1}{\rho p_1^2 \bar{p}_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \cdot e^{i(3\tau - \omega - 2\delta_1 - \delta_4 - \frac{1}{2}\pi + S)} \end{aligned} \right\} 85).$$

48. Uit de formules 84) en 85) blijkt, dat het magnetisch veld in den gereflecteerden straal naast het gewone licht ( $a_p$ ,  $a_s$ ), dat in de beide beschouwde hoofdgevallen evenals het invallende licht is gepolariseerd en van de magnetisatie geen invloed ondervindt, een nieuwe componenten ( $b_s$ ,  $b_p$ ) doet optreden, welke loodrecht op de gewone componenten is gepolariseerd. We zullen haar de *magneto-optische componenten* noemen. Het optreden van deze componenten constitueert het verschijnsel, dat bekend is onder den naam Kerr-effect.

De grootheden, die men bij de gewone metaalreflexie *phasenverschil*  $\varphi$  en *hersteld azimuth* noemt, zijn bepaald door

$$\varphi = \eta_{ap} - \eta_{as} + \pi^1) = \delta_3 - \delta_4 \dots\dots\dots 86),$$

$$\operatorname{tg} h = \frac{\xi_{ap}}{\xi_{as}} = \frac{\bar{p}_3}{p_4} \dots\dots\dots 87),$$

wanneer  $\xi_{ap}$  en  $\eta_{ap}$  resp. den modulus en het argument van de complexe grootheid  $a_p$  aanduiden en we voor modulus en argument van de andere in 84) en 85) uitgedrukte grootheden de overeenkomstige notatie invoeren.

<sup>1)</sup> Men noemt nl. *phasenverschil* de phasevertraging van de  $\perp$  het invalsvlak gepolariseerde componenten in het teruggekaatste licht, met betrekking tot de  $\parallel$  het invalsvlak gepolariseerde componenten, bij gelijke phase van de beide componenten in het invallende licht. Daarbij neemt men dan de amplitudines der verschillende componenten steeds positief en drukt de phasen uit met betrekking tot standaardrichtingen van den lichtvector, die niet geheel overeenkomen met de p. 39 door ons aangegevene, doch die — in verband met de figuren 7 en 8 (p. 75) — kunnen worden aangeduid als  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  bij fig. 7, of als  $I_1$ ,  $-I_2$ ,  $-T_3$ ,  $-T_4$  bij fig. 8. Vgl. de notatiën, voorkomende bij Sissingh (Arch-néerl., 27, p. 176 enz., 1893).

(*Polair.*) . . . . . | . . . . . (*Aequatoriaal.*)

Het phasenverschil  $\varphi$  is nul, wanneer de invalshoek  $\varphi_1$  nul is, en groeit tegelijk met dezen aan om  $\pi$  te worden voor  $\varphi_1 = \frac{1}{2} \pi$ . Het wordt  $\frac{1}{2} \pi$  bij een invalshoek  $\varphi_1 = I$ , dien men *hoofdvals-hoek* noemt. De waarde, die het hersteld azimut  $h$  voor dezen invalshoek aanneemt, noemt men het *hoofdazimuth*  $H$ . Uit deze definitiën en de opgegeven betrekkingen valt af te leiden <sup>1)</sup>, dat  $\sigma$  en  $\tau$  door de vergelijkingen

$$tg\ 2(\tau - H) = -\cos 2I\ tg\ 2H \dots\dots\dots 88)$$

en

$$\sigma = tg\ I \sqrt{\frac{\cos 2H}{\cos 2(\tau - H)}} \dots\dots\dots 89)$$

met de optische constanten  $I$  en  $H$  samenhangen en uit deze zijn af te leiden.

De amplitudenverhouding van de magneto-optische componente, met betrekking tot het invallende licht, voor het eerste en het tweede geval resp.  $\mu_i$  en  $\mu_p$  noemende, vinden we uit 84) en 85) onmiddellijk

$$\mu_p = \mu_i = \frac{\sigma^4}{p_1^2 p_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \dots\dots\dots 90). \quad \left| \quad \mu_p = \mu_i = \frac{\sigma^3 \sin \varphi_1}{\rho p_1^2 p_4 \cos^3 \varphi_1} \cdot \frac{\rho}{2AV} \dots\dots\dots 90). \right.$$

Het phasenverschil (phasevertraging) van de magneto-optische componente met betrekking tot de  $\parallel$  het invalsvlak gepolariseerde gewone componente in 't gereflecteerde licht, gerekend naar de in de noot van p. 41 aangewezen standaardrichtingen, voor de beide gevallen resp.  $m_p$  en  $m_i$  noemende, hebben we verder

$$m_p = \eta_{bp} - \eta_{as}, \\ m_i = \eta_{bs} - \eta_{as} + \pi$$

en derhalve

$$\left. \begin{aligned} m_p &= 4\tau - \delta_1 - \delta_2 - \delta_4 \\ &\quad - \frac{1}{2}\pi + S \\ m_i &= 4\tau - \delta_1 - \delta_2 - \delta_4 \\ &\quad + \frac{1}{2}\pi + S \end{aligned} \right\} 91). \quad \left| \quad \begin{aligned} m_p &= 3\tau - \omega - \delta_1 - \delta_2 \\ &\quad - \delta_4 - \frac{1}{2}\pi + S \\ m_i &= 3\tau - \omega - \delta_1 - \delta_2 \\ &\quad - \delta_4 - \frac{1}{2}\pi + S \end{aligned} \right\} 91).$$

49. De hier gegeven uitdrukkingen voor amplitudo en phase der magneto-optische componente verschillen een weinig van de uitdrukkingen, die door Sissingh <sup>2)</sup> en Zeeman <sup>3)</sup> voor de theo-

<sup>1)</sup> Zie b. v. Van Loghem — Dissertatie, p. 69.

<sup>2)</sup> Sissingh — Arch. néerl. 27, p. 236, 1893.

<sup>3)</sup> Zeeman — Arch. néerl. 27, p. 274, 1894.

retische berekening dier grootheden zijn gebruikt en aan de dissertatie van Van Loghem <sup>1)</sup> zijn ontleend. De punten van onderscheid komen op het volgende neer.

1°. Hierboven (vergg. 84) en 85)) zijn de argumenten der grootheden  $b_s$  etc. steeds zoodanig gekozen, dat de moduli, op den factor  $\rho/2AV$  na, overal positief worden. Daardoor wordt, voor 't geval van polaire reflexie, hierboven

$$\mu_p = \mu_i, \text{ daarentegen } m_p = m_i + \pi,$$

terwijl bij Zeeman  $\mu_p = -\mu_i$ , daarentegen  $m_p = m_i$ .

2°. In plaats van de grootheid  $A$ , die bij Sissingh en Zeeman voorkomt en die, behalve de Hall-constante en andere factoren, een niet te berekenen constante  $\varepsilon_i$  als factor bevat, treedt in de bovenstaande formules de factor  $\rho/2AV$  op, die geheel bekend is, zoodra de modulus  $\rho$  van de Hall-constante voor de beschouwde electromagnetische oscillatiën bekend is.

3°. Bovenstaande uitdrukkingen voor  $m_p$  en  $m_i$ , zijn, behoudens het sub 1°. genoemde verschil, nog onderscheiden van de uitdrukkingen bij Sissingh en Zeeman door den term  $S$ , het argument van de door ons complex onderstelde Hall-constante — welke term vanzelfs wegvalt, zoodra we b.v. voor een bijzonder geval de Hall-constante reël stellen, iets wat in de theorie van Lorentz—Van Loghem van den aanvang af geschiedt.

De berekeningen in deze § zijn naar het voorbeeld van die in de verhandeling van Van Loghem uitgevoerd en gedeeltelijk aan die verhandeling ontleend.

## § 8. Vergelijking van de theorie met de waarnemingen omtrent het Kerr-effect.

50. Onder de waarnemingen, waaraan de voorafgaande theorie kan worden getoetst, treden op den voorgrond die, door Sissingh <sup>2)</sup> verricht bij aequatoriale reflexie tegen ijzerspiegels, en die van Zeeman <sup>3)</sup> en van mijzelf <sup>4)</sup> omtrent polaire reflexie bij ijzer, cobalt en nikkel. Deze onderzoekingen toch hadden juist ten doel de theorie van Lorentz—Van Loghem op de proef te stellen; en ze zijn er dan ook op gericht geweest, met zoo groot mogelijke

<sup>1)</sup> Van Loghem — Dissertatie, Leiden, 1883.

<sup>2)</sup> Sissingh — Arch. néerl. 27, p. 173, 1893 — Verh. K. A. v. W. Amst. 38, 1890.

<sup>3)</sup> Zeeman — Arch. néerl. 27, p. 252, 1893 — Diss., Leiden, 1893 — Leyden Communications N° 5, 8, 10, 1894.

<sup>4)</sup> Wind — Versl. K. A. v. W. Amst. 2, p. 116, 1894 — Leyden Commun. no. 9, 1894.

nauwkeurigheid, voor allerlei invalshoeken, de waarden te vinden van amplitudo en phase der magneto-optische componente.

De onderzoekingen van Sissingh hebben aan 't licht gebracht, dat bij aequatoriale reflexie tegen ijzer de waar te nemen amplitudines bij de verschillende invalshoeken vrij wel evenredig zijn met den van den invalshoek afhankelijk factor in de theoretische uitdrukking voor de amplitudo (verg. 90)). Of er ook overeenstemming in absolute grootte bestond tusschen de waargenomen en de theoretische waarden der amplitudines — in de onderstelling b.v., dat de Hall-constante ook hier de waarde moest hebben, bekend uit de proeven over het Hall-effect bij constante stroomen — kon daarbij niet <sup>1)</sup> onmiddellijk worden uitgemaakt, daar in de door Sissingh gebruikte theoretische uitdrukking voor de amplitudo een factor  $\varepsilon_1$  voorkwam, welke niet was te bepalen (vgl. 49. sub 2°).

Wat de phase der magneto-optische componente betreft, vond Sissingh, dat de geobserveerde waarden niet overeenstemden met die, welke de theorie voorspelde (verg. 91) met  $S' = 0$ ; vgl. 49. sub 3°). Doch — wat zeer merkwaardig was — hij vond een binnen ruime grenzen van invalshoek nagenoeg constant verschil tusschen de theoretische en de waargenomen phase. Dit verschil wordt wel het *Sissingh'sche phasenverschil* genoemd; we zullen het aanduiden door  $S'$ . Het bedroeg bij de aequatoriale reflexie op ijzer ongeveer 85°.

De onderzoekingen van Zeeman stelden zich nu vooreerst ten doel uit te maken, of ook bij polaire reflexie tegen ijzer een zelfde waarde van  $S'$  zou worden gevonden en of verder waarnemingen op de andere sterk magnetische metalen, cobalt en nikkel, bij vergelijking met de theorie soortgelijke resultaten zouden opleveren. Inderdaad bleek zoowel het een als het ander het geval te zijn. De evenredigheid van de waargenomen met de theoretische waarden der amplitudines werd ten naaste bij steeds weer teruggevonden, en eveneens een nagenoeg standvastig Sissingh'sch phasenverschil. Voor polaire reflexie tegen ijzer vond Zeeman  $S' = 80^\circ$  ongeveer; hij acht het verschil van deze waarde met de door Sissingh voor de aequatoriale reflexie gevonden waarde te klein om er reële beteekenis aan toe te kennen. Voor cobalt (polaire reflexie) werd door denzelfden onderzoeker gevonden  $S' = 49^\circ.5$ , terwijl eindelijk waarnemingen van mijzelf, en later van Zeeman, voor polaire reflexie bij nikkel hebben gegeven  $S' = 36^\circ.5$ . De evenredigheid der waargenomen en theoretische amplitudenwaarden kwam bij nikkel minder duidelijk aan den dag.

<sup>1)</sup> Vgl. Sissingh — Arch. néerl. 27, p. 239, 1893.



51. Terwijl nu dus het Sissingh'sche phasenverschil bewijst, dat de oorspronkelijke theorie niet geheel met de waarnemingen overeenstemt, is het volgens 49. onmiddellijk duidelijk, dat de theorie, aangevuld zooals hiervoren is geschied, geheel rekenschap geeft van de boven bedoelde waarnemingen omtrent het phasenverschil. Immers ten gevolge van de aangebrachte aanvulling — het complex zijn van de Hall-constante — treedt er in onze uitdrukking voor de phase der magneto-optische componente een nieuwe constante  $S$  op, nl. het argument van de complexe Hall-constante (verg. 91; vgl. 49. sub 3<sup>o</sup>). De waarde van deze nieuwe constante is het dus juist, die door het Sissingh'sche phasenverschil wordt aangegeven.

52. Het is thans van belang, ten opzichte van de amplitudines de door ons gewijzigde theorie nader met de waarnemingen te vergelijken. Inderdaad valt het niet moeilijk, uit de geobserveerde waarden van de amplitudo der magneto-optische componente, door vergelijking met de daarvoor gevonden theoretische uitdrukking (90)), de waarde te berekenen, die men volgens onze theorie aan den modulus der (complexe) Hall-constante voor de beschouwde lichtbeweging heeft toe te schrijven. Immers wanneer de amplitudo  $\mu_p$  (resp.  $\mu_i$ ) uit de waarnemingen bekend is, geeft verg. 90) ons dadelijk een middel om  $\rho/2AV$  te berekenen, daar de factor, waarmee deze grootheid in het tweede lid vermenigvuldigd staat, uit de gewone optische constanten ( $\sigma$  en  $\tau$ , of  $H$  en  $I$ ) is af te leiden. Noemen we dien factor  $f$ , dan is  $\mu_p/f$  (resp.  $\mu_i/f$ ) het nagenoeg constante verhoudingsgetal  $\Theta$ <sup>1)</sup>, dat Sissingh en Zeeman door vergelijking van de uitkomsten hunner proeven met de theorie van Lorentz—Van Loghem steeds afleidden. De waarden van dat getal  $\Theta$ , uit de proeven van de genoemde schrijvers en ook van mijzelfen afgeleid, geven ons dus juist de waarden der grootheid  $\rho/2AV$  voor de lichtsoort en den magnetischen toestand, waarvoor die waarden van  $\Theta$  gelden. Vermenigvuldigen we deze waarden (nader opgegeven in de eerste tabel op p. 57) met  $\cos S$ , voor  $S$  nemende de bovengenoemde voor  $S'$  gevonden waarden (zie ook dezelfde tabel), en met  $2AV$ , voor  $A$  stellende  $5.9 \cdot 10^{-5}$  en voor  $V$   $3 \cdot 10^{10}$ , dan krijgen we de in de onderstaande tabel opgegeven waarden voor  $\rho \cos S$ , het reële deel van onze Hall-constante.

Metaal	Magnetische toestand	$\rho$	$\rho \cos S$	Waarnemingen, waaruit afgeleid
<i>Fe</i>	Magnetisatie = 1400	5300	460	Sissingh (acqu. refl.)
<i>Co</i>	Magnetisatie = 430	1990	1290	Zeeman (pol. refl.)
<i>Ni</i>	Magn.inductie = 8000	1950	1570	Wind, Zeeman (pol. refl.)

<sup>1)</sup> Sissingh — Arch. néerl. 27, p. 248, 1893.

Het ligt nu voor de hand, de hier gevonden waarden van het reële deel der Hall-constante te vergelijken met de waarden, die voor de Hall-constante bij stationaire stroomen zijn gevonden.

Met het oog op de groote verschillen, die de voor die Hall-constante gevonden waarden vertoonen, al naarmate verschillende monsters van een zelfde metaal onderzocht zijn, is als Hall-constante voor iedere bepaalde stof op zichzelf nog niet een eenigszins behoorlijk vaststaand getal aan te geven. Voor een globale vergelijking is het voorhanden materiaal echter voldoende. De onderzoekingen van Von Ettinghausen en Nernst <sup>1)</sup> b. v. hebben gegeven

voor de metalen		bij een magn. inductie $B$ , variëerende		een waarde voor $[q] B$ , variëerende	
		van	tot	van	tot
IJzer	N <sup>o</sup> 1....	1550	11350	+ 16	+ 117
„	N <sup>o</sup> 2....	3000	11320	+ 20	+ 71
Cobalt	N <sup>o</sup> 1....	1550	13530	+ 23	+ 185
„	N <sup>o</sup> 2....	5650	14150	+ 26	+ 49
Nikkel	N <sup>o</sup> 1....	5750	13530	— 102	— 107
„	N <sup>o</sup> 2....	1550	15850	— 37	— 130.

Deze waarden van  $[q] B$  vergelijkende met de waarden, in het vorige tabelletje voor  $\rho \cos S$  [het reële deel van onze Hall-constante  $qN$ ] opgegeven, en bedenkende, dat altijd  $B > N$ , zien we, dat ook voor ijzer, maar vooral voor cobalt en nikkel, de waarden van  $\rho \cos S$  uit het Kerr-effect volgende in elk geval veel malen grooter zijn dan die, welke voor de Hall-constante  $[q] N$  uit de proeven van Von Ettinghausen en Nernst voor constante stroomen zouden zijn af te leiden. En verder, dat voor nikkel het teeken van beiderlei waarden zelfs niet overeenstemt. Het een noch het ander behoeft echter als een argument tegen onze theorie, die verband brengt tusschen het Kerr- en het Hall-effect, te worden opgevat, daar door ons van den beginne af (vgl. 29.) afhankelijkheid van de Hall-constante van den trillingsduur is ondersteld. Zoolang nu de wet der dispersie geheel in het midden wordt gelaten, kunnen zelfs groote verschillen tusschen de Hall-constante voor constante stroomen en het reële deel van de Hall-constante voor zeer snelle electrische oscillatiën als zeer goed mogelijk worden aangemerkt; en dit te meer, daar andere eigenschappen, zooals de specifieke weerstand en de dielectrische constante, soms ook een zeer sterke dispersie vertoonen.

<sup>1)</sup> Von Ettinghausen en Nernst — Wien. Ber. 94, p. 560, 1887.

Eindelijk zou men misschien als een argument tegen de voorafgaande theorie willen opwerpen, dat er sommige lichamen zijn (tellurium, bismuth etc.), waarbij het Hall-effect zeer sterk is, zonder dat er Kerr-effect bij valt waar te nemen. Intusschen bewijst dit feit, van het standpunt onzer theorie beschouwd, niets anders dan dat voor zulke stoffen bij zeer kleinen trillingsduur de modulus  $\rho$  der Hall-constante niet groot genoeg is om de amplitudo der magneto-optische componente een meetbare waarde te doen aannemen. Het is niet ondenkbaar, dat de magnetiseerbaarheid der metalen bij de dispersiewet der Hall-constante een bepaalde rol speelt, van welke o. a. het eigenaardige feit een gevolg kan zijn, dat ten opzichte van het Kerr-effect de sterk magnetische metalen een uiterste plaats innemen, zonder dat dit ten opzichte van het Hall-effect het geval is. Aan den anderen kant behoort men niet uit het oog te verliezen, dat de uitdrukkingen voor de amplitudo der magneto-optische componente, behalve  $\rho$ , ook een factor  $f$  bevatten, die afhankelijk is van de gewone optische constanten van 't medium en voor lichamen als tellurium en bismuth een bijzonder kleine waarde heeft, vergeleken met de waarde, die hij voor de (veel beter geleidende) sterk magnetische metalen aanneemt.

## § 9. Afwijkingen tusschen theorie en waarneming.

53. In 't algemeen vertoonen de waargenomen fasenverschillen binnen ruime grenzen voor den invalshoek ( $25^\circ$ — $80^\circ$  b. v.) een zeer voldoende mate van overeenstemming met de voorafgaande theorie. Eenigen tijd geleden zijn er echter door Zeeman <sup>1)</sup> waarnemingen bij normalen inval verricht, waaruit een Sissingh'sch fasenverschil zou volgen, dat bij ijzer  $\pm 10^\circ$ , bij cobalt  $\pm 4^\circ$  verschilde van het bij groote invalshoeken gevondene <sup>2)</sup>. Verder liet bij bijna al de verrichte waarnemingen de evenredigheid tusschen de waargenomen en de berekende amplitudenverhoudingen (de gelijkheid der bij verschillende invalshoeken voor  $\theta$  (52.) gevonden waarden, gereduceerd tot gelijke magnetisatie) min of meer te wenschen over. Bij nikkel voornamelijk waren deze afwijkingen niet onbeduidend.

<sup>1)</sup> Zeeman — Versl. K. A. v. W. Amst. 3, p. 221, 1895.

<sup>2)</sup> Dr. Zeeman deelde mij mede, dat hij vooralsnog de mogelijkheid niet geheel buitengesloten acht, dat deze afwijkingen, voor een deel althans, zijn toe te schrijven aan de methode van waarneming. Hiervan willen we echter voorloopig afzien.



54. De laatstbedoelde afwijkingen behooren misschien wel geheel op rekening te worden gesteld van onjuistheden in de berekening, welke kunnen voortvloeien eensdeels uit onze geenszins volledige kennis omtrent de wet van samenhang tusschen de Hall- of Kerr-constante en den magnetischen toestand, anderdeels uit onvolledige kennis van de magnetische eigenschappen der gebruikte metaalspiegels.

Wel is nl. uit proeven van Kundt <sup>1)</sup> en van Du Bois <sup>2)</sup> gebleken, dat niet alleen de magnetische draaiing van het polarisatievlak in de sterk magnetische metalen, maar ook de Kerr'sche draaiing van het polarisatievlak bij polaire reflexie en de Hall-constante bij stationaire stroomen nagenoeg evenredig zijn met de magnetisatie van het metaal. Ook schijnen de proeven van Sissingh, Zeeman en mijzelf er op te wijzen, dat het argument  $S$  van onze Hall-constante onafhankelijk van de magnetisatie is. Doch al deze waarnemingen maken het nog niet volstrekt noodzakelijk, voor het verband tusschen de Hall-constante  $\rho e^{iS}$  en den magnetischen toestand van het metaal niets dan eenvoudige evenredigheid tusschen  $\rho$  en de magnetisatie aan te nemen. En nu heeft daar, waar men de standvastigheid van  $\Theta$ , gereduceerd op gelijke magnetisatie, heeft willen op de proef stellen, deze reductie — noodig geworden, doordat verandering van invalshoek in den regel verandering van magnetisatie noodzakelijk maakte — steeds plaats gehad juist onder het aannemen van de bedoelde evenredigheid.

Aan den anderen kant werd, waar men de magnetisatie van den spiegel voor de berekening noodig had, deze afgeleid uit de veldsterkte onmiddellijk vóór den spiegel, met behulp van waarden voor de susceptibiliteit, die andere waarnemers bij andere monsters van hetzelfde metaal hadden gevonden. En bij het bekende verschil, dat er tusschen de magnetische eigenschappen van verschillende monsters van een zelfde metaal kan bestaan, vooral wanneer die niet alle dezelfde bewerking hebben ondergaan, is deze wijze van berekening aan gegronde bedenking onderhevig. Ook is gebleken, dat in het bijzonder nikkel vrij groote schijnbare onregelmatigheden in zijn magnetisch gedrag kan aan den dag leggen, waardoor berekening van de magnetisatie uit veldmetingen vóór den spiegel nog te meer bezwaren oplevert.

55. Wat verder de in 53. genoemde afwijkingen in de waarden van het phasenverschil betreft, komt het mij voor, dat

<sup>1)</sup> Kundt — Wied. Ann. 23, p. 228, 1884; 27, p. 191, 1886; 49, p. 257, 1893.

<sup>2)</sup> Du Bois — Wied. Ann. 31, p. 941, 1887; 39, p. 25, 1890.



oppervlaktelagen <sup>1)</sup> van geringer of grooter dikte, die de spiegelende oppervlakken, waarop de waarnemingen werden verricht, mogelijk of zelfs waarschijnlijk hebben bedekt, daarbij misschien een rol hebben gespeeld. Dit is namelijk zeker, dat een oppervlaktelaag, die niet in rekening wordt gebracht, noodzakelijk grootere of kleinere fouten zal veroorzaken in de voor de optische constanten berekende waarden <sup>2)</sup>. Tot dusverre werden nu van de spiegels, waarop de Kerr-waarnemingen geschieden, de optische constanten meestal bepaald uit metingen omtrent hersteld azimuth en phasenverschil bij hoeken van inval, die niet veel van den hoofdinvalshoek verschilden. Het ligt nu voor de hand, dat uit de aldus berekende optische constanten, indien die ten gevolge van een verwaarloosde overgangslaag een fout bezitten, zich phase en amplitudo van de magneto-optische componenten nog wel vrij zuiver zullen laten berekenen voor invalshoeken, die niet te veel verschillen van den invalshoek, waarbij de oorspronkelijke metingen van hersteld azimuth en phasenverschil werden verricht. Doch de onjuistheden in de voor een bepaalden invalshoek berekende phase en amplitudo zullen grooter moeten worden, naarmate deze meer van genen gaat verschillen.

Hierin zou misschien de verklaring moeten worden gezocht van de onlangs door Zeeman gevonden afwijkingen in de phase der magneto-optische componenten bij normalen inval; misschien ook wel, voor een deel, van afwijkingen, die somtijds ten opzichte van de amplitudines tusschen theorie en waarneming zijn opgemerkt geworden.

---

§ 10. Voortplanting van een lichtbeweging in een willekeurig medium en terugkaatsing tegen een grensvlak als aan 't hoofd van § 7 vermeld, beide bij loodrecht op het invalsvlak gerichte magnetisatie.

56. In 35. maakten wij de beperking, dat de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  was gericht  $\parallel$  het invalsvlak. Inderdaad werd tot dusverre van een

---

<sup>1)</sup> Drude — Wied. Ann. 36, p. 532, 1889; 39, p. 481, 1890 enz..

<sup>2)</sup> De veranderingen, die de waarden der optische constanten bij een spiegel ondergaan, wanneer hij b. v. aan oxydeerende invloeden (met name verwarming) wordt blootgesteld (Zeeman — Dissertatie; Wind — Versl. K. A. v. W. Amst. 2, p. 116, 1894) of ook wanneer hij met verschillende polijstmiddelen wordt behandeld (Drude — l. c.), moeten aan zulke oppervlaktelagen worden toegeschreven.

magnetisatie  $\perp$  het invalsvlak — die ik kortweg zal noemen „loodrechte magnetisatie” — voorzoover mij bekend is, nooit enig optisch effect opgemerkt. Het eigenlijke Kerr-effect in 't bijzonder werd alleen waargenomen bij magnetisatie  $\parallel$  het invalsvlak, zoodat we door onze beperking geen der reeds waargenomen verschijnselen van te voren van de verklaring hebben uitgesloten.

Een andere vraag is echter, of een loodrechte magnetisatie volgens onze theorie geen optisch effect zal moeten teweegbrengen.

Nu volgt, zooals we later (§ 14) zullen zien, reeds uit zeker symmetrieprincipe, dat, indien het invallende licht  $\perp$  of  $\parallel$  het invalsvlak is gepolariseerd, loodrechte magnetisatie in het teruggekaatste licht geen magneto-optische componenten met een polarisatievlak  $\perp$  dat van den gewonen teruggekaatsen straal en dus geen eigenlijk Kerr-effect zal kunnen veroorzaken. Hetzelfde symmetrieprincipe laat echter (82.) elken anderen invloed van de loodrechte magnetisatie op den teruggekaatsen straal toe, zoodat ook deze magnetisatie, zoo al geen Kerr-effect, dan toch een zeker optisch effect zou kunnen teweegbrengen.

Dit geeft mij aanleiding om, aan de hand van onze theorie, den invloed der loodrechte magnetisatie afzonderlijk te onderzoeken en na te gaan, of deze een bepaald optisch effect kan teweegbrengen en — zoo ja — waarin dat optisch effect dan moet bestaan.

57. Wij maken dus nu de onderstelling, dat de vector  $\mathfrak{N}$  geen componenten in de richting van de  $x$ - en de  $z$ -as heeft, en stellen zijn tensor weer voor door  $N$ . Verg. B) gaat dan, zooals weer met behulp van I) valt af te leiden, over in

$$\frac{1}{p} \text{Rot } \mathfrak{E} + q N \frac{\partial}{\partial y} \mathfrak{E} = - \dot{\mathfrak{H}},$$

welke vergelijking zich, daar van de vectoren, die we beschouwen, de afgeleiden naar  $y$  nul zijn (vgl. 36.), dadelijk herleidt tot den vorm

$$\frac{1}{p} \text{Rot } \mathfrak{E} = - \dot{\mathfrak{H}} \dots \dots \dots B_y).$$

Deze vergelijking, in verband met A), doet onmiddellijk inzien, dat de lichtbeweging, die nu in het medium mogelijk is, voorzoover de vectoren  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{H}$  betreft, geenerlei invloed van de loodrechte magnetisatie ondervindt. De voortplantingssnelheid der phase-fronten en de absorptie worden eenvoudig bepaald door de constante  $R_0$  volgens verg. D), met welke constante nl.  $R$  voor dit geval identisch wordt. Het bepaalde verband tusschen  $b$  en  $a$ , dat in het

vroeger behandelde geval moest bestaan en werd uitgedrukt door verg. 45), valt hier weg. De eenige invloed van de magnetisatie bestaat daarin, dat ook nu bij elke bepaalde waarde van  $\mathfrak{C}$  niet dezelfde waarde van  $\mathfrak{J}$  behoort als in het niet gemagnetiseerde medium, doch de waarde, gegeven door de betrekking C).

58. We willen ons nu niet bezig houden met een nadere interpretatie van de mathematische uitdrukking voor de in dit geval mogelijke lichtbeweging, doch aanstonds overgaan tot het onderzoeken van den invloed, dien de loodrechte magnetisatie bij de terugkaatsing en breking moet uitoefenen.

De berekening leert nu, dat voor 't geval, dat het invallende licht is gepolariseerd  $\parallel$  het invalsvlak, de loodrechte magnetisatie geen invloed uitoefent op de breking en de reflexie; daarom laten we hier alleen de berekening volgen, die betrekking heeft op het geval, dat het invallende licht is gepolariseerd  $\perp$  het invalsvlak.

We plaatsen het coördinatenstelsel met betrekking tot den spiegel zoo, als in fig. 3 is aangeduid, en gebruiken voor het overige de notatiën, die op dezen stand van het coördinatenstelsel betrekking hebben en in 45. nader zijn aangegeven.

Dan kunnen de verschillende vectorcomponenten worden voorgesteld, bij het invallende licht door:

$$\left. \begin{aligned} u &= \sigma_1 \cos \varphi_1 \cdot P_1 \\ v &= 0 \\ w &= -\sigma_1 \sin \varphi_1 \cdot P_1 \\ \alpha &= 0 \\ \beta &= R_1 \frac{\sigma_1}{\rho_1} \cdot P_1 \\ \gamma &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad \left. \begin{aligned} X &= \frac{\sigma_1}{\rho_1} \cos \varphi_1 \cdot P_1 \\ Y &= 0 \\ Z &= -\frac{\sigma_1}{\rho_1} \sin \varphi_1 \cdot P_1 \end{aligned} \right\},$$

waarin

$$P_1 = e^{\delta} [t - R_1 (x \sin \varphi_1 + z \cos \varphi_1)],$$

bij het teruggekaatste licht door:

$$\left. \begin{aligned} u &= \sigma_1' \cos \varphi_1' \cdot P_1' \\ v &= s_1' \cdot P_1' \\ w &= -\sigma_1' \sin \varphi_1' \cdot P_1' \\ \alpha &= -R_1 \frac{s_1'}{\rho_1} \cos \varphi_1' \cdot P_1' \\ \beta &= R_1 \frac{\sigma_1'}{\rho_1} \cdot P_1' \\ \gamma &= R_1 \frac{s_1'}{\rho_1} \sin \varphi_1' \cdot P_1' \end{aligned} \right\}, \quad \left. \begin{aligned} X &= \frac{\sigma_1'}{\rho_1} \cos \varphi_1' \cdot P_1' \\ Y &= \frac{s_1'}{\rho_1} \cdot P_1' \\ Z &= -\frac{\sigma_1'}{\rho_1} \sin \varphi_1' \cdot P_1' \end{aligned} \right\},$$

waarin

$$P_1' = e^{\delta} [t - R_1 (x \sin \varphi_1' + z \cos \varphi_1')] ,$$

terwijl, zoowel hier als bij het invallende licht,

$$R_1^2 = \frac{4\pi p_1}{\delta} ,$$

bij het gebroken licht eindelijk door:

$$\left. \begin{aligned} u &= a \cos \varphi_2 \cdot P_2 \\ v &= b P_2 \\ w &= -a \sin \varphi_2 \cdot P_2 \\ \alpha &= -R_2 \frac{b}{p_2} \cos \varphi_2 \cdot P_2 \\ \beta &= R_2 \frac{a}{p_2} \cdot P_2 \\ \gamma &= R_2 \frac{b}{p_2} \sin \varphi_2 \cdot P_2 \end{aligned} \right\} , \quad \left. \begin{aligned} X &= \frac{a}{p_2} (\cos \varphi_2 + 2\mu \sin \varphi_2) \cdot P_2 \\ Y &= \frac{b}{p_2} \cdot P_2 \\ Z &= \frac{a}{p_2} (-\sin \varphi_2 + 2\mu \cos \varphi_2) \cdot P_2 \end{aligned} \right\} ,$$

waarin

$$P_2 = e^{\delta} [t - R_2 (x \sin \varphi_2 + z \cos \varphi_2)] ,$$

$$R_2^2 = \frac{4\pi p_2}{\delta}, \quad \mu = \frac{1}{2} p_2 q N,$$

terwijl, evenals altijd, bij elk der drie bundels

$$\delta = -\frac{2\pi i}{I'} .$$

59. De grensvoorwaarden nemen den vorm aan:

$$\begin{aligned} (w)_1 &= (w)_2; & (X)_1 &= (X)_2, & (\alpha)_1 &= (\alpha)_2, \\ & & (Y)_1 &= (Y)_2; & (\beta)_1 &= (\beta)_2, \\ & & & & (\gamma)_1 &= (\gamma)_2. \end{aligned}$$

Zij geven vooreerst, evenals vroeger,

$$\begin{aligned} \varphi_1' &= \pi - \varphi \\ R_1 \sin \varphi_1 &= R_2 \sin \varphi_2. \end{aligned}$$

Indien wij

$$\frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1} = \frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} = \lambda \dots \dots \dots 92)$$

stellen, vinden we thans echter uit de grensvoorwaarden de volgende betrekkingen:

$$\sigma_1 + \sigma_1' = a \lambda \dots \dots \dots 93),$$

$$\sigma_1 - \sigma_1' = a \lambda^2 \frac{\cos \varphi_2}{\cos \varphi_1} (1 + 2\mu \operatorname{tg} \varphi_2) \dots \dots \dots 94),$$

$$s_1' = b = 0 \dots \dots \dots 95).$$



Uit deze betrekkingen volgt vooreerst (verg. 95)), dat in het beschouwde geval het teruggekaatste en het gebroken licht beide op soortgelijke wijze gepolariseerd zijn als het invallende. Dit stemt overeen met hetgeen uit het vroeger (56.) bedoelde symmetrieprincipe (§ 14) zal worden afgeleid.

Uit 93) en 94) volgt

$$a = 2 \sigma_1 \frac{\cos \varphi_1}{\lambda} \frac{\cos \varphi_1 + \lambda \cos \varphi_2 - 2 \mu \lambda \sin \varphi_2}{(\cos \varphi_1 + \lambda \cos \varphi_2)^2} \dots \dots 96)$$

en

$$\sigma_1' = \sigma_1 \frac{\cos \varphi_1 - \lambda \cos \varphi_2}{\cos \varphi_1 + \lambda \cos \varphi_2} \left[ 1 - 4 \mu \frac{\lambda \cos \varphi_1 \sin \varphi_2}{\cos^2 \varphi_1 - \lambda^2 \cos^2 \varphi_2} \right]$$

of

$$\sigma_1' = \sigma_1 \frac{tg (\varphi_1 - \varphi_2)}{tg (\varphi_1 + \varphi_2)} \left[ 1 - 2 \mu \lambda^2 \frac{\sin 2 \varphi_1}{\cos^2 \varphi_1 - \lambda^2 \cos^2 \varphi_2} \right] \dots 97).$$

60. Schrijven we

$$\frac{\sigma_1' : \sigma_1}{s_1' : s_1} = - e^{i \varphi} tg h \dots \dots \dots 98),$$

met  $s_1'$  en  $s_1$  grootheden bedoelende, die overeenkomen met  $\sigma_1'$  en  $\sigma_1$ , doch betrekking hebben op  $\parallel$  het invalsvlak gepolariseerd licht en die — zooals we reeds vermeldten — niet van de magnetisatie afhankelijk zijn, dan stelt  $\varphi$  het fasenverschil tusschen de beide componenten in het gereflecteerde licht voor en  $h$  het hersteld azimuth, beide voor 't geval, dat de componenten van het invallende licht gelijk van phase en amplitudo zijn (vgl. 48.).

Noemen we verder  $\varphi_0$  en  $h_0$  de waarden, die het fasenverschil en het hersteld azimuth bezitten, indien de spiegel niet is gemagnetiseerd, en  $\sigma_{10}$  en  $\sigma_{10}'$  dat, wat  $\sigma_1$  en  $\sigma_1'$  dan (dus voor  $\mu = 0$ ) worden, dan is

$$\frac{\sigma_{10}' : \sigma_{10}}{s_{10}' : s_{10}} = - e^{i \varphi_0} tg h_0 \dots \dots \dots 99)$$

en volgt uit 98) en 99)

$$\frac{\sigma_1' : \sigma_1}{\sigma_{10}' : \sigma_{10}} = e^{i (\varphi - \varphi_0)} \frac{tg h}{tg h_0} \dots \dots \dots 100).$$

Indien we nu nog stellen

$$- 2 \mu \lambda^2 \frac{\sin 2 \varphi_1}{\cos^2 \varphi_1 - \lambda^2 \cos^2 \varphi_2} = D_1 e^{i D_2} \dots \dots 101),$$

$D_1$  en  $D_2$  reëel nemende, en bedenken, dat  $D_1$  dan een zeer kleine waarde heeft, dan volgt, in verband met 97) en met hetgeen die vergelijking wordt voor  $\mu = 0$ , uit 100):

$$h - h_0 = \frac{1}{2} \sin 2h_0 \cdot D_1 \cos D_2 \dots\dots\dots 102),$$

$$\varphi - \varphi_0 = D_1 \sin D_2 \dots\dots\dots 103).$$

Wij zien dus, dat volgens onze theorie het effect der loodrechte magnetisatie moet bestaan in een kleine verandering van hersteld azimuth en fasenverschil en dus ook van hoofdinvalshoek en hoofd-azimuth; men zal dus bij loodrechte magnetisatie eenigszins andere waarden voor de optische constanten van den spiegel moeten vinden dan bij den niet gemagnetiseerden toestand.

61. Afgezien van dezen invloed op de waar te nemen optische constanten van het metaal, welks numerieke grootte we kunnen bepalen uit de waarden van de optische en de magneto-optische constanten, moeten we steeds bedenken, dat er reden is om aan de magnetisatie een mogelijken directen invloed op de constante  $p_2$  toe te schrijven en dus op de verhouding  $p_2/p_1$  [=  $\lambda^{-2} = \sigma^2 e^{2i\tau}$ ], die de beide optische constanten van 't metaal ten opzichte van het aangrenzende medium vertegenwoordigt. Immers bij stationaire stroomen is een invloed van de magnetisatie op den specifiekten weerstand, waarmee de constante  $p_2$  nauw samenhangt, ook voor de sterk magnetische metalen geconstateerd (vgl. 30.). De hier bedoelde invloed der magnetisatie zou zich van het Kerr-effect (vgl. 62.) en het overigens in deze § behandelde effect o. a. in zoo verre moeten onderscheiden, dat hij niet, gelijk deze verschijnselen, van zin verandert bij omkeering der magnetisatie; hij zal dus niet aan het licht komen, indien men telkens het verschil van waarnemingsgetallen, behorende bij positieve en bij negatieve magnetisatie, voor de berekening der uitkomsten gebruikt.

62. Verder hebben we hier nog de volgende opmerking te maken. Ook „evenwijdige magnetisatie” moet een verandering in waargenomen fasenverschil en hersteld azimuth veroorzaken, eenvoudig als een uiting van het Kerr-effect. Immers voor het geval van evenwijdige magnetisatie hebben we (vgl. 47. en 48.), met de vroeger gebruikte notatie, doch nu  $\varphi$  en  $h$  noemende niet fasenverschil en hersteld azimuth van de gewone reflexie, maar die, welke bij evenwijdige magnetisatie worden waargenomen,

$$e^{i\varphi} \operatorname{tg} h = - \frac{a_p + b_p}{a_s + b_s} \dots\dots\dots 104),$$

waarin, zooals bekend is,  $b_p$  en  $b_s$   $\mu$  als factor bevatten. Daar nu

$$e^{i\varphi_0} \operatorname{tg} h_0 = - \frac{a_p}{a_s} \dots\dots\dots 105)$$

( $\varphi_0$  en  $h_0$  zijn de  $\varphi$  en  $h$  van 48.), wordt hier

$$e^{i\varphi} \operatorname{tg} h = e^{i\varphi_0} \operatorname{tg} h_0 \left[ 1 + \frac{b_p a_s - b_s a_p}{a_p a_s} \right].$$

Stellen we nu

$$\frac{b_p a_s - b_s a_p}{a_p a_s} = E_1 e^{iE_2} \dots\dots\dots 106),$$

dan hebben we voor dit geval veranderingen van waar te nemen fasenverschil en hersteld azimuth te verwachten, uitgedrukt door

$$h - h_0 = \frac{1}{2} \sin 2h_0 \cdot E_1 \cos E_2 \dots\dots\dots 107),$$

$$\varphi - \varphi_0 = E_1 \sin E_2 \dots\dots\dots 108).$$

Zeeman <sup>1)</sup> vermeldt, dat hij met behulp van den compensator van Babinet geen verandering heeft kunnen waarnemen in hoofdazimuth en hoofdinvalshoek, als gevolg van de (evenwijdige) magnetisatie. Daar, gelijk Dr. Zeeman mij nader heeft medegedeeld, bij de hier bedoelde proeven steeds alleen de instellingen bij positieve en negatieve magnetisatie onderling werden vergeleken, kunnen zij niets bewijzen omtrent het al of niet bestaan van een effect als waarvan in 61. sprake was. Ten aanzien echter van het in dit nummer afgeleide effect moet er uit worden afgeleid, dat dit effect te gering is om bij de gebruikte waarnemingsmethode aan het licht te komen (vgl. omtrent een meer gevoelige methode 67. en 68.).

63. We zullen nu de grootte berekenen van den invloed op plasmenverschil en hersteld azimuth, dien we van een loodrechte magnetisatie moeten verwachten volgens de voorafgaande beschouwingen en op grond van reeds waargenomen magneto-optische verschijnselen (Kerr-effect).

Ten einde  $(h - h_0)$  en  $(\varphi - \varphi_0)$  met behulp van 102) en 103) te kunnen berekenen, moeten we eerst  $D_1$  en  $D_2$  bepalen. Nu is, volgens 80) en 83),

$$- 2\mu\lambda^2 = \frac{\rho}{2AV} e^{i(\frac{1}{2}\pi + S)} \dots\dots\dots 109),$$

zoodat 101) geeft

$$D_1 e^{iD_2} = \frac{\rho}{2AV} e^{i(\frac{1}{2}\pi + S)} \frac{\sin 2\varphi_1}{\cos^2\varphi_1 - \lambda^2 + \lambda^4 \sin^2\varphi_1} \dots\dots\dots 110).$$

Stellen we nu nog

$$\cos^2\varphi_1 - \lambda^2 + \lambda^4 \sin^2\varphi_1 = \nu^{-1} e^{-i\chi} \dots\dots\dots 111),$$

dan wordt

$$D_1 = \frac{\rho}{2AV} \nu \sin 2\varphi_1 \dots\dots\dots 112),$$

$$D_2 = \frac{1}{2} \pi + S + \chi \dots\dots\dots 113).$$

De grootheden  $\nu$  en  $\chi$  zijn functiën van den invalshoek  $\varphi_1$  en voor 't overige geheel uit de optische constanten van het metaal te berekenen, terwijl  $\rho$  en  $S$  de bekende magneto-optische constanten zijn, welke b.v. uit de proeven omtrent het Kerr-effect kunnen worden afgeleid (vgl. 51. en 52.).

Uit 111) vinden we, na substitutie van  $\lambda$  volgens 80),

$$(\nu \sin 2\varphi_1)^{-2} = f_1 + f_2 \operatorname{cosec}^2\varphi_1 + f_3 \sec^2\varphi_1 + f_4 \sec^2\varphi_1 \operatorname{cosec}^2\varphi_1 \dots\dots\dots 114),$$

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{g_1 + g_2 \sin^2\varphi_1}{g_3 + g_4 \sin^2\varphi_1} \dots\dots\dots 115),$$

waarin:

<sup>1)</sup> Zeeman — Arch. néerl. 27, p. 273, 1894.

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= -\frac{1}{4}(1 - 2\sigma^{-4}\cos 4\tau + \sigma^{-8}) \\ f_2 &= \frac{1}{4}(1 - 2\sigma^{-2}\cos 2\tau) \\ f_3 &= \frac{1}{4}\sigma^{-6}(\sigma^{-2} - 2\cos 2\tau) \\ f_4 &= \frac{1}{4}\sigma^{-4} \end{aligned} \right\} \dots\dots 116),$$

$$\left. \begin{aligned} g_1 &= \sigma^{-2}\sin 2\tau \\ g_2 &= -\sigma^{-4}\sin 4\tau \\ g_3 &= \sigma^{-2}\cos 2\tau - 1 \\ g_4 &= -\sigma^{-4}\cos 4\tau + 1 \end{aligned} \right\} \dots\dots 117).$$

64. We hebben nu, volgens de waarnemingen van Sissingh, Zeeman en mijzelven, bij de sterk magnetische metalen voor  $S$ ,  $\rho/2AV$  (voor de bepaalde magnetisatie en de bepaalde lichtsoort, waarop de getallen betrekking hebben),  $H$  en  $I$  de waarden te nemen, in het onderstaande tabelletje opgegeven. Daarbij duiden (vgl. 48.)  $H$  en  $I$  het hoofdazimuth en den hoofdinvalshoek aan, waaruit, met behulp van de formules 88) en 89), de waarden voor de constanten  $\sigma$  en  $\tau$  worden berekend, die ook in het tabelletje staan opgegeven.

Metaal	Magnetische toestand	Lichtsoort	$I$	$H$	$\sigma$	$\tau$	$S$	$\frac{10^3\rho}{2AV}$	Waarnemingen
<i>Fe</i>	Magnetisatie=1400	geel	76°30'.5	26°44'	4.02	51°52'	85°	1.5	Sissingh (aequ.)
<i>Co</i>	" = 430	wit	76°23'	29°31'	3.96	57°31'	49°5	0.56	Zeeman (pol.)
<i>Ni</i>	Magn. Ind. = 8000	geel	75°16'	31°25'	3.61	61°9'.5	36°5	0.55	Wind, Zeeman (pol.)

Voor de coëfficiënten  $f$  en  $g$  vinden we uit de opgegeven waarden van  $\sigma$  en  $\tau$ , met behulp van 116) en 117), de waarden, in 't volgende tabelletje opgegeven.

Metaal	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$g_4$
<i>Fe</i>	-0.25170	0.25734	0.0000318	0.000957	0.0601	0.00177	-1.0147	1.00340
<i>Co</i>	-0.25131	0.26349	0.0000590	0.001016	0.0578	0.00312	-1.0270	1.00261
<i>Ni</i>	-0.25127	0.27051	0.0001294	0.001472	0.0648	0.00532	-1.0410	1.00252

Met deze waarden der constanten vinden we nu uit 112) en 113), voor verschillende invalshoeken, de hierna opgegeven waarden voor  $-D_1\sin D_2 \cdot 10^5$  en  $D_1\cos D_2 \cdot 10^5$ .



Waarden van  $-D_1 \sin D_2 \cdot 10^5$ :

Metaal	Invalshoek											
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°	80°	85°	90°
<i>Fe</i>	0	7.7	16.6	28.1	45.9	78	151	345	515	605	394	0
<i>Co</i>	0	13.3	27.5	43.9	64.4	93	137	209	245	234	138	0
<i>Ni</i>	0	15.6	32.2	51.1	74.2	105	148	203	218	190	107	0

Waarden van  $D_1 \cos D_2 \cdot 10^5$ :

Metaal	Invalshoek											
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°	80°	85°	90°
<i>Fe</i>	0	51.5	106	167	241	334	458	581	546	330	80.9	0
<i>Co</i>	0	13.8	28.3	44.2	62.2	83.0	104	104	70.1	5.9	— 31.3	0
<i>Ni</i>	0	10.1	20.5	31.6	43.5	55.6	63.0	44.7	11.6	— 30.1	— 39.2	0

Fig. 5.

Verkleining Phasenverschil.

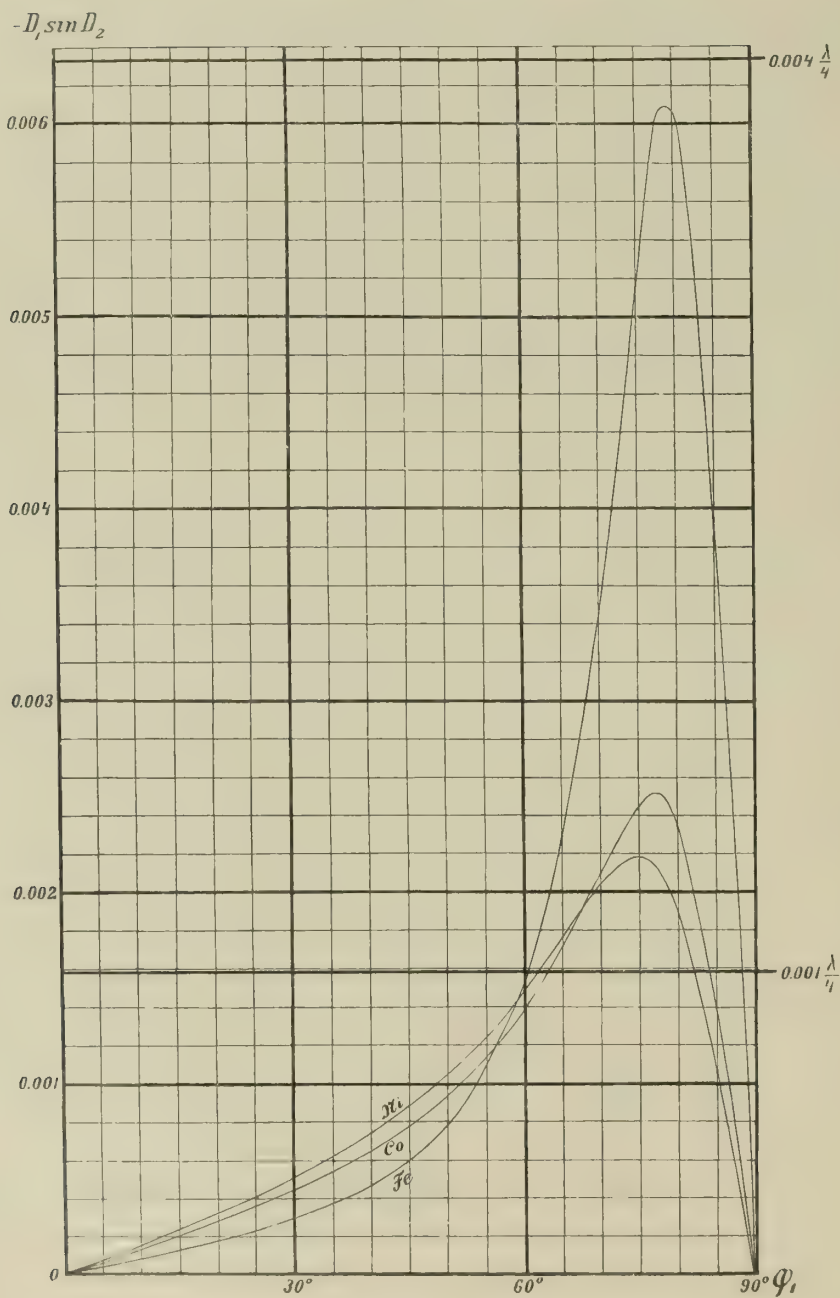
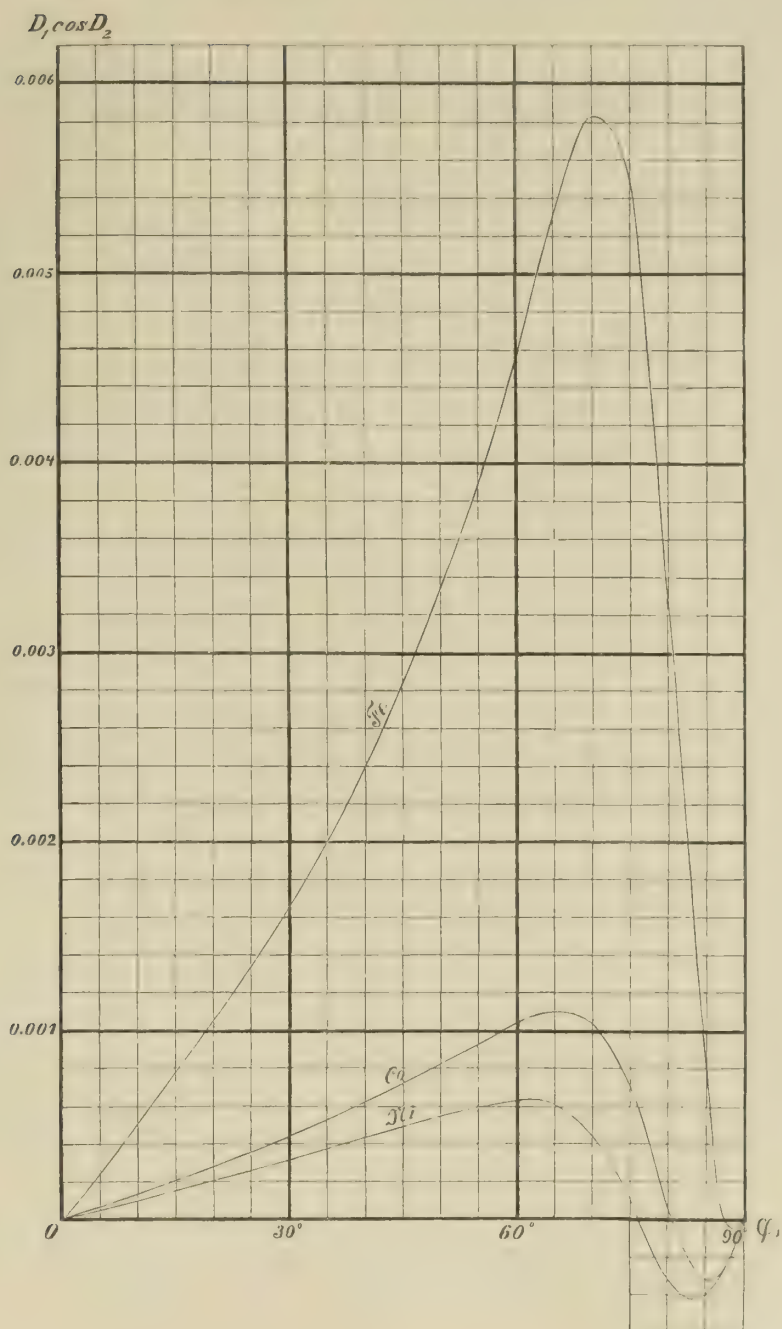


Fig. 6.

Vergrooting Hersteld Azimuth,  
na deeling door  $\frac{1}{2} \sin 2 h_0$ .



65. De figuren 5 en 6 geven de met behulp van de laatste twee tabellen ontworpen graphische voorstellingen van de grootheden —  $D_1 \sin D_2$  en  $D_1 \cos D_2$  als functiën van den invalshoek. Zij geven een overzicht van de veranderingen, die het fasenverschil en het hoofdazimuth bij de drie metalen moeten ondergaan ten gevolge van een loodrechte magnetisatie van de opgegeven sterkte.

We laten thans nog een tabelletje volgen, waarin de maxima der te verwachten veranderingen zijn samengevat, zooals zij zijn af te leiden uit figg. 5 en 6.

Metaal	Maximale verkleining van fasenverschil			Maximale vergrooting van hersteld azimuth		
	Bij den in- valshoek:	Bedrag		Bij den in- valshoek:	Bedrag	
		In boogmaat:	In $\frac{1}{4} A$ :		In boogmaat:	In min. <sup>1)</sup> :
<i>Fe</i>	79°	0.00609	0.0039	71°	0.00582 $\cdot \frac{1}{2} \sin 2 h_0$	8.3
<i>Co</i>	77°	255	16	66°	109 „	1.70
<i>Ni</i>	75°	218	14	62°	064 „	1.03

66. Dikwijls worden het hersteld azimuth en het fasenverschil gemeten met behulp van een polarisator, onder een azimuth van 45° op den weg van 't invallende, en een compensator (van Babinet) en analysator, op den weg van 't gereflecteerde licht geplaatst. Een groot aantal nauwkeurige metingen omtrent elliptische polarisatie werden b. v. volgens zulk een methode verricht door Sissingh <sup>2)</sup>, nadat hij den compensator door het aanbrengen van eenige correctie-inrichtingen voor nauwkeurige metingen meer geschikt had gemaakt. Sissingh oordeelt <sup>3)</sup>, dat met de door hem gebruikte apparaten het fasenverschil op  $0.005 \times \frac{1}{4} A$  nauwkeurig kan worden bepaald en het hersteld azimuth op 0°.1 ongeveer.

Dat de fout in deze waarnemingsgrootheden nog zoo groot kan zijn, ligt, wat het fasenverschil betreft, niet geheel aan de onnauwkeurigheid der enkele instelling, doch ook voor een deel aan altijd nog overblijvende onvolkomenheden van de gebruikte toestellen. De waarnemingen, die ik zelf met den door Sissingh verbeterden compensator en verdere toestellen in het Leidsche

<sup>1)</sup> Met behulp van de formules in 47. en 48. vindt men voor de metalen *Fe*, *Co* en *Ni* uit de boven gegeven waarden van  $\sigma$  en  $\tau$ , voor het hersteld azimuth  $h_0$ , bij de invalshoeken 71°, 66°, 62° respectievelijk, de waarden 28° 10', 32° 36', 34° 52'.

<sup>2)</sup> Sissingh — Dissertatie, Leiden, 1885.

<sup>3)</sup> Sissingh — l. c., p. 70.



laboratorium heb verricht <sup>1)</sup>, leiden mij tot de gevolgtrekking, dat de gemiddelde fout eener *enkele compensator-instelling*, onder niet ongunstige omstandigheden, niet hooger dan  $0.003 \times \frac{1}{4}A$  behoeft te worden gesteld en dat men door telkens een eenigszins groote reeks van instellingen te verrichten den graad van nauwkeurigheid voor elk gemiddelde nog vrij wat verder, b. v. tot  $0.001 \times \frac{1}{4}A$ , zal kunnen drijven. Daaruit volgt nu, dat het boven uit de theorie afgeleide maximale effect der loodrechte magnetisatie volgens de gewone waarnemingsmethode bij alle drie metalen zou moeten zijn te observeeren, voorzoover het phasenverschil aangaat. Wat het hersteld azimuth betreft, dit kan bij de gewone methode van waarneming misschien nog iets, maar zeker niet veel nauwkeuriger dan op  $0^\circ.1$  worden bepaald uit een reeks analysatorinstellingen, zoodat de verandering, die daarin ten gevolge van de loodrechte magnetisatie moet optreden, bij ijzer nog wel zou zijn te constateeren, maar niet met eenige nauwkeurigheid te meten, terwijl zij bij cobalt en nikkel zeker geheel aan de waarneming zou ontsnappen.

67. Het is derhalve niet overbodig een meer gevoelige methode aan te wijzen, volgens welke het bedoelde effect zou zijn te constateeren en te meten.

Nu kan men gemakkelijk een waarnemingsmethode aangeven, waarbij als instellingsobject het Lippich'sche wolkje <sup>2)</sup> kan worden gebruikt, dat bij de nul- en minimumdraaiingen tot meting van het Kerr-effect zoo veel en zoo goede diensten heeft bewezen. Men behoeft slechts een  $\frac{1}{4}A$ -plaatje — zooals ook Zeeman <sup>3)</sup> bij zijne jongste Kerr-waarnemingen reeds heeft gebruikt — in de plaats te stellen van den compensator en wel aan te brengen op den weg van het gereflecteerde of van het invallende licht en dit plaatje te doen dienen tot opheffing van het phasenverschil (resp. van het grootste deel daarvan), dat bij de reflexie ontstaat tusschen de lichtcomponenten, gepolariseerd  $\parallel$  en  $\perp$  het invalsvlak.

Noemen we nl. een hoofdstand van het plaatje zulk een stand, waarbij zijne beide hoofdrichtingen resp.  $\parallel$  en  $\perp$  het invalsvlak liggen, dan heft het plaatje (in het teruggekaatste licht) een phasenverschil ( $\varphi - \psi$ ) tusschen de twee resp.  $\parallel$  en  $\perp$  het invalsvlak gepolariseerde componenten op, indien het uit een zijner hoofd-

<sup>1)</sup> Wind — Versl. K. A. v. W. Amst. 2, p. 116, 1894.

<sup>2)</sup> Sissingh — Arch. néerl. 27, p. 207, 1893; vgl. ook Zeeman — Arch. néerl. 27, p. 301, 1894.

<sup>3)</sup> Zeeman — Versl. K. A. v. W. Amst. 3, p. 221, 1895.

standen in zekeren zin een hoek  $\alpha$  gedraaid wordt om zijn normaal (de richting van den lichtstraal), zoodanig dat

$$\tan 2\alpha = \frac{2ab}{b^2 - a^2} \cos(q - \psi) \dots\dots\dots 118).$$

Daarin stelt dan  $a$  de amplitude, behoorende bij de phase  $\varphi$ , en  $b$  die, behoorende bij de phase  $\psi$ , voor.

Zulk een plaatje zal dus geheel in de plaats van den compensator kunnen worden gebruikt en boven dezen zijn te verkiezen, indien het zoo zorgvuldig is geslepen, dat de duidelijkheid van het Lippich'sche wolkje voldoende blijft om dit bij de instellingen te gebruiken.

68. Men zoekt nu bij den invalshoek, waarbij men het effect wil onderzoeken, en bij een bepaalden stand van den polarisator (resp. analysator), b.v. onder een azimuth van  $45^\circ$ , vóór dat gemagnetiseerd wordt, de bij elkaar behoorende standen van het plaatje en den analysator (resp. polarisator), waarbij volkomen uitdooving van het midden van het veld plaats vindt. Door de magnetisatie zal daarna de volkomenheid dier uitdooving worden verstoord tengevolge van de optredende verandering in het phasenverschil en de amplitudenverhouding der reflexie. Het is nu duidelijk, dat men langs drieërlei weg een tweetal waarnemingsgrootheden kan bepalen, waaruit deze twee veranderingen zijn af te leiden.

a. Men meet de draaiing van den analysator, noodig om de helderheid van het midden van 't veld (Lippich'sch wolkje) nu tot een minimum te brengen, en daarna doet men hetzelfde met den polarisator, terwijl de analysator in de aanvangspositie staat. Uit deze twee draaiingen, *minimumdraaiingen* dus, kunnen de twee gezochte grootheden ( $h-h_0$ ) en ( $m-m_0$ ) worden afgeleid.

b. Men meet de draaiingen, die men aan 't plaatje en aan den analysator moet geven om weer *geheele* uitdooving te krijgen. Deze *analysator-nuldraaiingen* zijn ook twee waarnemingsgrootheden, waaruit de gezochte grootheden kunnen worden afgeleid. Evenzoo kunnen daartoe *polarisator-nuldraaiingen* (polarisator en plaatje worden gedraaid) dienen.

c. Men meet de draaiingen van den analysator (resp. den polarisator) en de verandering van invalshoek, die gezamenlijk noodig zijn om weer geheele uitdooving te geven. Deze methode zal waarschijnlijk te veel bezwaren opleveren, wanneer men niet te beschikken heeft over een spectrometer, waarvan de kijker zoodanig aan het tafeltje is gekoppeld, dat hij tegelijk hiermede om de as van den spectrometer, doch over den dubbelen hoek, roteert.

Het ware zeer wenschelijk, dat een experimenteel onderzoek werd ingesteld naar den invloed der loodrechte magnetisatie, daar we daarin een nieuw criterium zouden hebben om te beoordeelen of de onderstellingen, die aan de geheele gegeven theorie ten grondslag liggen, geoorloofd zijn of niet. <sup>1)</sup>

## § 11. De magnetische draaiing van het polarisatievlak in dielectrica.

69. Aan het eind van 40. werd reeds opgemerkt, dat bij dielectrica het verschil in voortplantingssnelheid tusschen rechts en links circulair gepolariseerd licht onder den invloed der magnetisatie oorzaak is van de magnetische draaiing van 't polarisatievlak.

Ook bij de metalen, die het Kerr-effect vertoonen, moet volgens de theorie een magnetische draaiing van 't polarisatievlak optreden en is deze dan ook door de proeven van Kundt en anderen aangetoond.

De invloed der magnetisatie op het door dunne metaallaagjes doorgelaten licht kan door uitbreiding der voorafgaande theorie worden afgeleid en dan verder de grootte daarvan worden berekend met behulp van de magneto-optische constanten, die we leeren kennen door het Kerr-effect. Die afleiding en de vergelijking van de daardoor te verkrijgen theoretische resultaten met de uitkomsten der reeds verrichte of nog te verrichten waarnemingen ware een belangrijk middel om de juistheid der theorie te toetsen. Ik ben voornemens mij binnenkort met deze afleiding bezig te houden; zij wordt een weinig gecompliceerd door de veranderingen, die het licht aan de grensvlakken van het metaallaagje ondergaat.

De laatstgenoemde complicatie valt weg bij de dielectrica. Bij deze lichamen toch is de magnetische draaiing van 't polarisatievlak zeer veel malen geringer dan bij de metalen, en daaruit mogen we afleiden, dat de magneto-optische constante (de Hall-constante, hier reëel) in elk geval wel een zoo kleine waarde zal hebben, dat er bij terugkaatsing of breking geen invloed van de magnetisatie merkbaar zal zijn. Daardoor wordt het voor 't geval van een dielectricum dan echter zeer gemakkelijk de grootte van de magnetische draaiing van het polarisatievlak uit te drukken in de magneto-optische of Hall-constante.

<sup>1)</sup> Vgl. 105.

Voor een diëlectricum hebben we nl. (vgl. 39.):

$$R = (1 \pm \mu_2 \cos \varphi_0) R_0 \dots \dots \dots 119),$$

waarin  $\varphi_0$  moet worden opgevat als de hoek, dien de richting van voortplanting maakt met de  $z$ -as, gemeten van de positieve  $z$ -as naar den kant der positieve  $x$ -as.

Daar, zooals gemakkelijk is na te gaan, met het bovenste teeken een straal correspondeert, die rechts, en met het andere teeken een, die links circulair heet gepolariseerd, en  $R$  het reciproke van de voortplantingssnelheid in 't beschouwde dielectricum (gemagnetiseerd) beteekent, kunnen we uit 119) voor de voortplantingssnelheden van de beide circulair gepolariseerde stralen in het (gemagnetiseerde) dielectrum afleiden:

$$V_R = \frac{1}{R_0} (1 - \mu_2 \cos \varphi_0),$$

$$V_L = \frac{1}{R_0} (1 + \mu_2 \cos \varphi_0).$$

Hieruit volgt, dat een lineair gepolariseerde lichtstraal op elke lengte-eenheid een draaiing van het polarisatievlak naar rechts zal onder vinden, voor te stellen door

$$\Omega = \frac{R_0}{l} \mu_2 \cos \varphi_0 \cdot 360^\circ,$$

waarvoor wij, wanneer  $n_0$  den gewonen brekingsindex van het diëlectricum,  $V$  weer de lichtsnelheid en  $\mathcal{A}$  de golflengte in de lucht voorstelt en we bedenken, dat

$$\mu_2 = \frac{\mu}{i} = -\frac{1}{2} i p_2 q N = -\frac{1}{2} i \frac{R_0^2}{4\pi} \cdot -\frac{2\pi i}{l} \cdot q N = -\frac{n_0^2}{4 l V^2} \cdot q N,$$

ook kunnen schrijven

$$\Omega = -\frac{n_0^3}{\mathcal{A}^2} \cdot \frac{q}{V} \cdot N \cos \varphi_0 \cdot 5400' \dots \dots \dots 120)^1).$$

70. Uit deze uitdrukking voor de magnetische draaiing, waarin grootte en richting van de magnetische kracht op de bekende wijze

<sup>1)</sup> De amplitudenverhouding van de magneto-optische componenten met betrekking tot de gewone componenten in het teruggekaatste licht is volgens verg. 90) een grootte van de orde van  $q/\mathcal{A}V$  d. i., voor diëlectrica, van  $qN/\mathcal{A}V$ . Uit verg. 120) volgt, dat de Faraday'sche draaiing van het polarisatievlak over een weg  $\mathcal{A}$  voor deze lichamen ook van de orde van  $qN/\mathcal{A}V$  is. Daaruit volgt, dat het Kerr-effect alleen dan van waarneembare grootte zou kunnen zijn, indien de Faraday'sche draaiing over een weg  $\mathcal{A}$  reeds merkbaar was. Dat dit laatste voor geen enkel diëlectricum het geval is, rechtvaardigt derhalve ten volle de onderaan op p. 63 gemaakte opmerking.



optreden, volgt voor de Verdet'sche constante <sup>1)</sup>, in minuten uitgedrukt,

$$\omega = \frac{n_0^3}{\lambda^2} \cdot \frac{q}{V} \cdot 5400 \dots\dots\dots 121).$$

Hieruit zien we, op welke wijze de Verdet'sche constante samenhangt met de Hall-constante  $q$ , en o. a. ook, dat — voorzoover we van de dispersie der Hall-constante afzien en we bij benadering mogen schrijven  $n_0 = a + b/\lambda^2$ , met  $a$  en  $b$  constanten aanduidende en wel zoodanige, dat  $b/\lambda^2$  klein is, vergeleken met  $a$  — de Verdet'sche constante, en dus ook de magnetische draaiing, bij bepaalde grootte en richting van magnetisatie, voor een dielectricum in hoofdzaak omgekeerd evenredig met het kwadraat der golflengte moet worden gevonden, indien men waarnemingen met verschillende lichtsoorten verricht. Dit resultaat stemt overeen met de uitkomst der proeven van Verdet (vgl. Maxwell, El. a. Magn., 3<sup>d</sup> ed., II, p. 466).

71. Stellen we, ten einde  $q$  eens voor een bepaalde stof, zwavelkoolstof, uit bekende metingen omtrent de magnetische draaiing van 't polarisatievlak, af te leiden, in 121):

$n_0 = 1.63$ ,  $\lambda = 589 \cdot 10^{-7}$ ,  $V = 3.10^{10}$ ,  $\omega = 0.043$ ,  
dan vinden we

$$q = 1.92 \cdot 10^{-4}.$$

In een sterk magnetisch veld, waarin  $N = 10000$  is, zou bij zwavelkoolstof de constante  $\rho$  of  $qN$  derhalve een waarde aannemen

$$\rho = 1.92,$$

welke waarde zeer klein is, vergeleken met de voor de magnetische metalen uit Kerr-waarnemingen af te leiden waarden van  $\rho$  (vgl. 52.).

## § 12. De theorie van Drude <sup>2)</sup>.

72. Een der voornaamste bezwaren, welke Drude had o.a. tegen de theorie van Lorentz, daarin bestaande, dat deze niet met de waarnemingen in overeenstemming was, moet als weggenomen worden beschouwd, wanneer, zooals in het voorgaande is geschied, die

<sup>1)</sup> De Verdet'sche constante wordt positief gerekend, wanneer de draaiing van het polarisatievlak plaats vindt in den zin van den magnetiseerenden stroom.

<sup>2)</sup> Drude — Wied. Ann. 46, p. 353, 1892.

theorie een aanvulling ondergaat, waardoor zij voldoende wordt om samen te vatten al wat de waarneming tot dusverre van magneto-optische verschijnselen heeft geleerd.

Dat het Drude gelukt was, door zijn nieuw verklaringssstelsel van het Kerr-effect in alle bijzonderheden rekenschap te geven, scheen oorspronkelijk <sup>1)</sup> inderdaad het geval te zijn; al spoedig werd echter door nieuwe Kerr-waarnemingen, op cobalt en nikkel, aan het licht gebracht <sup>2)</sup>, dat ook Drude's theorie niet aan de verwachtingen kon beantwoorden, zoolang daarin slechts een enkele reële constante werd ingevoerd ter karakteriseering van de magneto-optische verschijnselen. Drude zelf hield dan ook reeds tot de meening over <sup>3)</sup>, dat zijn verklaringssstelsel eerst dan geheel doeltreffend zal kunnen worden, wanneer daarin een verandering wordt aangebracht, welke geheel gelijkwaardig zou zijn met vervanging van de bedoelde reële door een complexe constante, d. i. door twee constanten. Doch dan zoude, tegelijk met de onvolkomenheid, ook de meerdere eenvoud vervallen, die Drude, uit een theoretisch oogpunt, zijn eigen verklaringssstelsel doet stellen boven <sup>4)</sup> die, welke uit de oudere zouden ontstaan, indien deze al door zekere aanvulling mochten kunnen worden in overeenstemming gebracht met de waarneming.

73. Doch er wordt door Drude nog een belangrijke grond genoemd, waarom zijn eigen verklaringssstelsel boven de oudere zou zijn te verkiezen. Die grond zou gelegen zijn in een essentiël verschil in opvatting.

Ten einde het verklaringssstelsel, dat aan de theorie van Lorentz (in den vorm, die er hier aan werd gegeven) ten grondslag ligt, meer onmiddellijk met dat van Drude's theorie te kunnen vergelijken, zullen we uit onze grondvergelijkingen A), B) en C) den vector  $\mathfrak{C}$  elimineeren, waardoor we behouden het stelsel:

$$\begin{aligned} \text{Rot } \mathfrak{F} &= -\dot{\mathfrak{H}} \\ \text{Rot } \mathfrak{H} &= 4\pi \{p \mathfrak{F} + p^2 q [\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{F}]\} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \dots\dots\dots 122).$$

Terwijl dus onze theorie kan worden beschouwd als te berusten op de toevoeging van een term aan de tweede der vectorvergelijkingen

$$\begin{aligned} \text{Rot } \mathfrak{F} &= -\dot{\mathfrak{H}} \\ \text{Rot } \mathfrak{H} &= 4\pi p \mathfrak{F} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \dots\dots\dots 123),$$

<sup>1)</sup> Drude — l. c., p. 422.

<sup>2)</sup> Zeeman — Arch. néerl. 27, p. 296 sequ. — Versl. K. A. v. W. Amst. 2, p. 82 en 175, 1894.

Wind — Versl. K. A. v. W. Amst. 2, p. 116, 1894.

<sup>3)</sup> Drude — Wied. Ann. 52, p. 446, 1894.

<sup>4)</sup> Drude — Wied. Ann. 46, p. 374, 1892.

die niets dan de gewone Maxwell'sche vergelijkingen zijn, komt nu de bedoelde bewering <sup>1)</sup> van Drude daarop neer, dat het niet gerechtvaardigd zou zijn, tot verklaring van den invloed der magnetisatie in de *tweede* dier vergelijkingen (123) een wijziging aan te brengen en de eerste onveranderd te laten, doch het veel meer voor de hand zou liggen de *eerste* vergelijking te wijzigen door er nieuwe termen aan toe te voegen. En dat wel op grond van de overweging <sup>2)</sup>, dat juist laatstgenoemde vergelijking in engen samenhang staat met de uitdrukking voor de electromagnetische energie als functie van de magnetische kracht, en dat de magnetisatie van het medium, volgens Maxwell, toevoeging van termen aan de uitdrukking voor die energie noodzakelijk maakt.

Dat hier echter niet van een zeer belangrijk verschil in opvatting sprake behoeft te zijn, wordt onmiddellijk duidelijk door hetgeen we reeds in 33. hebben opgemerkt. Er gaat in 't geval van de magnetische kracht  $\mathfrak{N}$  een zekere op de electriciteit werkende kracht  $\mathfrak{E}$  een rol spelen. Aan die kracht laten we in onze voorstelling een zeker aan de electriciteit  $E$  gekoppeld stelsel  $\alpha$  beantwoorden. Stellen we ons nu dat stelsel  $\alpha$  voor, onafhankelijk van het stelsel  $\alpha_1$ , 'twelk we als den drager der electromagnetische energie beschouwen, dan vatten we die kracht  $\mathfrak{E}$  als een electromotorische kracht op en blijven de  $\mathfrak{F}$  van onze vergelijkingen, ook in 122), als de volledige elektrische kracht beschouwen. Geven we er daarentegen de voorkeur aan — en dit zou inderdaad meer direct aan Maxwells opvatting beantwoorden —, ons voor te stellen, dat de werking van dat stelsel  $\alpha$  (tot het aannemen waarvan de vector  $\mathfrak{E}$  ons dringt) niets beteekent dan een verandering in de werking van het oude stelsel  $\alpha_1$  op de stof  $E$ , dat dus m. a. w. het nieuwe stelsel  $\alpha$  eigenlijk een deel uitmaakt van het stelsel  $\alpha_1$  of zelfs geheel identisch daarmee is, doch eerst nu deze nieuwe kracht op de stof  $E$  gaat uitoefenen, dan worden we er toe geleid, deze  $\mathfrak{E}$  onder de elektrische kracht, naar de voorstelling, die we ons daarvan hebben gevormd, op te nemen en deze dus nu te laten bestaan uit de vectoren  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{E}$  gezamenlijk. Dan wordt het wenschelijk, een nieuw symbool  $\mathfrak{F}_D$  voor de elektrische kracht in te voeren (vgl. 33.), en hebben we

$$\mathfrak{F}_D = \mathfrak{F} + pq [\mathfrak{N}.\mathfrak{F}] \dots\dots\dots 124).$$

Daardoor gaan onze vergelijkingen 122) over in

$$\left. \begin{aligned} Rot \{ \mathfrak{F}_D - pq [\mathfrak{N}.\mathfrak{F}_D] \} &= - \dot{\mathfrak{H}} \\ Rot \mathfrak{H} &= 4 \pi p \mathfrak{F}_D \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots 125)$$

<sup>1)</sup> Drude — 1. c., p. 376.

<sup>2)</sup> Drude — 1. c., p. 377.

en neemt ons verklaringssstelsel reeds geheel den door Drude gewenschten vorm aan.

Het spreekt van zelf, dat in 't geheel geen sprake kan zijn van een verschil van opvatting, indien wij ons van den aanvang af zorgvuldig vrij houden van eenig beeld omtrent het mechanisme van den invloed der magnetische kracht  $\mathfrak{N}$ , de vergelijking B) als definitie van den vector  $\mathfrak{F}$ , ook in het magnetisch veld, beschouwen en verg. C) louter als hypothese opvatten (vgl. den aanhef van 33.).

De vergelijkingen 125) zien we geheel in het verklaringssstelsel van Drude <sup>1)</sup> overgaan, indien we stellen

$$pq\mathfrak{N} = \mathfrak{b}\mathfrak{J} \dots\dots\dots 126),$$

met  $\mathfrak{b}$  een vector aanduidende, die gelijk gericht is met  $\mathfrak{N}$  en waarvan de componenten  $b_1, b_2, b_3$  zijn <sup>2)</sup>, verder substitueeren

$$p = p_1 + p_2\mathfrak{J} \dots\dots\dots 127),$$

$$\left. \begin{array}{l} p_1 = A^2\lambda \\ p_2 = A^2\varepsilon \end{array} \right\} \dots\dots\dots 128),$$

onzen vector  $\mathfrak{F}_D$ , die natuurlijk in 123) vrijelijk voor  $\mathfrak{F}$  mag worden gesubstitueerd, als gelijkbeteekenend beschouwen met den vector  $(X, Y, Z)$  bij Drude en eindelijk bedenken, dat een vector, met den factor  $\mathfrak{J}$  vermenigvuldigd, bij ons staat voor de afgeleide van dien vector naar den tijd (vgl. 9). <sup>3)</sup>

Ook onze grensvoorwaarde VI) is na de aangeduide substitutie geheel gelijkwaardig met de overeenkomstige grensvoorwaarden <sup>4)</sup> bij Drude.

74. We maken hier nog de opmerking, dat de vorm der oorspronkelijke vergelijkingen, die Drude als de Maxwell'sche opstelt, iets minder algemeen is dan die van de onze (123)), daar er in ligt opgesloten, dat de totale stroom bestaat uit twee deelen, een geleidingsstroom en een „displacement-current”, waarvan elk voor zich de gewone wetten volgt, terwijl deze bepaalde onderstelling in onze theorie niet wordt gemaakt. Die onderstelling is het, welke de substitutie 127) noodig maakt om onze grondvergelijkingen in die van Drude te transformeeren.

<sup>1)</sup> Drude — I. c., p. 377, vergg. 53).

<sup>2)</sup> Vgl. Drude — I. c., p. 381, vergg. 60).

<sup>3)</sup> Bij vergelijking van ons stelsel met dat van Drude moeten we bedenken, dat onze vector  $\mathfrak{F}_D$  electromagnetisch, de vector  $(X, Y, Z)$  bij Drude daarentegen electrostatisch gemeten wordt ondersteld; buitendien blijkt uit het teken der vergg. 53) bij Drude, dat hij de magnetische kracht in ongewonen zin positief noemt.

<sup>4)</sup> Drude — I. c., p. 379, vergg. 58).



75. Bij de oorspronkelijke theorie van Drude behoort nu nog de onderstelling dat  $b$  (de tensor van  $\mathfrak{b}$  hierboven) reëel is. Deze onderstelling komt (vgl. 126)) overeen met die, dat het product  $p q N$  of  $2 \mu$  in onze theorie imaginair zou zijn. In verband met verg. 53) beteekent dit, dat, indien  $k$  een geheel getal voorstelt,

$$2 \tau + \frac{1}{2} \pi + S = (k + \frac{1}{2}) \pi \dots\dots\dots 129)$$

wou zijn. Nemen we  $S$  tussehen 0 en  $\pi$ , dan zou deze vergelijking geven

$$S = \pi - 2 \tau \dots\dots\dots 130) 1).$$

Het argument van de Hall-constante, in onze theorie, zou dus geheel moeten afhangen van de gewone optische constanten; en wel zou voor de Sissingh'sche phase bij elk metaal een waarde moeten worden gevonden, die voldeed aan 130). Hoewel nu bij ijzer de Sissingh'sche phase werkelijk niet heel veel verschilt van die, welke aan 130) zou voldoen, is het verschil bij cobalt reeds meer in het oog loopend en bij nikkel zelfs meer dan  $20^\circ$ .

Het is dan ook reeds vrij wel door Drude erkend <sup>2)</sup>, dat, in zijn theorie, voor de constante  $b$  een complexe constante in de plaats moet treden, of althans dat zijn verklaringssstelsel een aanvulling moet ondergaan, die daarmee gelijkwaardig is.

### § 13. De theorie van Goldhammer.<sup>3)</sup>

76. De vergelijkingen <sup>4)</sup>, die Goldhammer bij wijze van hypothese aan zijn theorie ten grondslag legt, kunnen ook uit de uitdrukking voor onze grondhypothese, de vergelijking ('), worden afgeleid.

Uit C) vinden we nl.

$$\mathfrak{F} = \frac{\partial}{\partial p} \mathfrak{E} - q [\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{C}] \dots\dots\dots 131).$$

Stellen we hierin

<sup>1)</sup> Tot de overeenkomstige gevolgtrekking kwam Goldhammer (Wied. Ann. 46, p. 347) ook reeds door vergelijking van Drude's theorie met de zijne.

<sup>2)</sup> Drude — Wied Ann. 52, p. 496; Physik des Aethers, p. 587, 1894.

<sup>3)</sup> Goldhammer — Wied Ann. 46, p. 71, 1892.

<sup>4)</sup> Goldhammer — l. c., p 76, vergg. 12).

$$\frac{\delta}{\rho} = \frac{4 \pi}{D + i \frac{2 \pi}{k}}$$

en verder

$$q\mathfrak{N} = \rho I e^{-i\delta} \dots\dots\dots 132),$$

wat, daar we  $qN$  ook hebben voorgesteld door  $\rho e^{iS}$ , daarop neerkomt, dat we

$$\rho = \rho I, \quad S = -\delta \dots\dots\dots 133)$$

stellen, dan wordt de vergelijking 131) identisch met het bedoelde stel vergelijkingen <sup>1)</sup> bij Goldhammer (in verband met de uitdrukkingen, die hij verder <sup>2)</sup> voor de constanten  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  en  $\mu_3$  opgeeft).

Inderdaad verschillen de uitkomsten, waartoe Goldhammer door zijn theorie geraakt, van die volgens de oorspronkelijke theorie van Lorentz ook slechts <sup>3)</sup> door de invoering van de constante  $-\delta$ , die als argument van de ook bij hem complexe magneto-optische constante  $\mu$  wordt ingevoerd en de uitdrukking wordt voor de Sisingh'sche phase, geheel zooals de substitutie 133) dit ook verlangt.

77. Ten opzichte van den vorm van het verklaringstelsel is dus de theorie van Goldhammer met de hier gegevene vrij wel als identisch te beschouwen.

Dat Goldhammer nochtans ontkent <sup>4)</sup>, dat er directe samenhang bestaat tusschen het Kerr- en het Hall-effect, staat daarmee in verband, dat hij niet voldoende in aanmerking neemt, dat a priori geenszins de mogelijkheid als buitengesloten mag worden beschouwd, dat de Hall-constante bij wisselstroomen van hooge en zeer hooge frequentie op eigenaardige wijze van de periode afhangt.

Eindelijk moeten we nog opmerken, dat dezelfde willekeurige onderstelling, die, onder meer, Drude's theorie van de onze onderscheidt, omtrent het bestaan van den totalen stroom uit twee deelen, den geleidingsstroom en den verplaatsingsstroom (vgl. 74.), ook door Goldhammer wordt ingevoerd.

<sup>1)</sup> Goldhammer — l. c., p. 76, vergg. 12).

<sup>2)</sup> id. — l. c., p. 76, vergg. 14).

<sup>3)</sup> id. — l. c., p. 88.

<sup>4)</sup> id. — l. c., p. 96.

## § 14. Toepassing van een symmetrieprincipe op de terugkaatsing tegen een al of niet gemagnetiseerd metaal.

78. Nu wij met vooropstelling van een gedeeltelijk op de ervaring gegronde hypothese tot een theorie der magneto-optische verschijnselen zijn gekomen, die met de tot dusverre gedane waarnemingen voldoende in overeenstemming is, is het niet van belang ontbloot aan te wijzen, hoe een gedeelte der resultaten reeds had kunnen worden verkregen, onafhankelijk van die of eenige andere bepaalde hypothese.

79. De lichtbeweging door den stroomvector gekarakteriseerd denkende en het bestaan van een magnetische kracht, met Ampère, als het bestaan eener rotatie van electriciteit opvallende, kunnen we omtrent de terugkaatsing van licht door een al of niet gemagnetiseerden metaalspiegel eenige theorema's afleiden met behulp van het volgende principe <sup>1)</sup>.

Indien een systeem kan worden opgevat als zijn eigen spiegelbeeld met betrekking tot zeker vlak  $V$  — zoowel wat de plaats der materiële punten betreft, waaruit het systeem bestaat, als wat hun physischen aard aangaat en de wetten, volgens welke zij op elkaar werken —, dan beantwoordt aan elken bewegingstoestand, die in het systeem mogelijk is, een andere mogelijke bewegingstoestand, die, met betrekking tot het vlak  $V$ , het spiegelbeeld is van den vorigen.

80. Wij beschouwen een deel van een metaalspiegel, rondom zeker punt  $O$  daarvan, en leggen van ons coördinatenstelsel den oorsprong in  $O$  en de  $z$ -as in de richting van de normaal naar den kant van het metaal. Voorts beschouwen we lichtstralen, welke den spiegel in  $O$  treffen en het  $xz$ -vlak tot invalsvlak hebben, en ook zoodanige als daaruit door terugkaatsing ontstaan. Wanneer we van de phase en amplitudo van zulke stralen spreken, bedoelen we de phase en amplitudo van den stroomvector in de onmiddellijke nabijheid van het spiegelend oppervlak. Het beschouwde stuk van den spiegel nemen we zoo klein, dat het, met de onmiddellijk aangrenzende laag van

<sup>1)</sup> Vgl. Lorentz — Arch. néerl. 19, § 4, 1884; Versl. en meded. Amst. (2) 19, § 4, 1884.

het diëlectricum, mag worden beschouwd als symmetrisch ten opzichte van het  $xz$ -vlak en ook ten opzichte van het  $yz$ -vlak.

Een eenvoudige redeneering leidt ons nu tot eenige stellingen omtrent den aard van het licht, dat door terugkaatsing ontstaat uit lineair gepolariseerd invallend licht. Onderscheiden we nl. als *eerste geval* dat, waarbij in het invallende licht de stroomvector is gericht  $\parallel$  het invalsvlak (polarisatie  $\perp$  het invalsvlak) en als *tweede geval* dat, waarbij hij  $\perp$  het invalsvlak is (polarisatie  $\parallel$  het invalsvlak), dan hebben we de volgende theorema's.

I. Indien  $\mathfrak{N} = 0$ , d. i. wanneer er geen uitwendige magnetische kracht bestaat, treedt er in het gereflecteerde licht in het eerste geval geen componenten op, waarbij de stroomvector  $\perp$  het invalsvlak is gericht, in het tweede geval geen componenten, waarbij hij  $\parallel$  het invalsvlak is.

Denken we ons, voor een oogenblik, dat er wél zulk een componenten in het teruggekaatste licht bestond. In het eerste geval zou dan het spiegelbeeld (ten opzichte van het invalsvlak) van den geheelen bewegingstoestand met dezen zelve niet verschillen, wat betreft den invallenden en ook de daarmee overeenkomstig gepolariseerde componenten van den teruggekaatsen straal, terwijl met betrekking tot de  $\perp$  daarop gepolariseerde componenten van het teruggekaatste licht tusschen beide bewegingstoestanden een fasenverschil  $\pi$  zou bestaan. In het tweede geval zou er zulk een fasenverschil  $\pi$  bestaan met betrekking tot den invallenden straal en de daarmee gelijk gepolariseerde componenten van 't gereflecteerde licht doch niet met betrekking tot de andere componenten hiervan. Uit het ongerijmde van deze gevolgtrekkingen besluiten we, dat de bedoelde tweede componenten in het gereflecteerde licht de amplitudo nul moet hebben, m. a. w. niet kan bestaan.

II. Wanneer  $\mathfrak{N} \perp$  het invalsvlak is gericht, kan er in het teruggekaatste licht in het eerste geval geen componenten optreden, waarin de stroomvector  $\perp$  het invalsvlak is gericht, in het tweede geval geen componenten, waarbij hij  $\parallel$  het invalsvlak is.

Het bewijs van I blijft hier woordelijk van toepassing, daar de magnetische toestand, bij overgang tot het spiegelbeeld van den totalen bewegingstoestand, onveranderd blijft.

III. Wanneer  $\mathfrak{N} \parallel$  de  $z$ -as (polair) of  $\parallel$  de  $x$ -as (aequatoriaal) is, kan de magnetisatie de componenten van het gereflecteerde licht, die gelijksoortig met het invallende is gepolariseerd, niet modificeeren.

Een eventueele modificatie zou men nl. altijd kunnen opvatten als ontstaande door het optreden van een nieuwe gelijk gepolariseerde componenten. Deze magnetische componenten zou echter, bij onveranderde amplitudo, een phaseverandering  $\pi$  moeten ondergaan, indien de magnetisatie werd omgekeerd en het invallende licht onveranderd bleef; zij zou echter nogmaals een phaseverandering  $\pi$  moeten ondergaan en dus in 't geheel onveranderd blijven, wanneer tegelijk met de omkeering der magnetisatie ook nog het invallende licht een phaseverandering  $\pi$  onderging. Gaan wij echter van den bewegingstoestand zelve over tot zijn spiegelbeeld, dan zien wij daarbij in het eerste geval alléén de magnetisatie omkeeren, zonder meer, in het tweede geval daarentegen, behalve omkeering der magnetisatie, een phaseverandering  $\pi$  in al de



beschouwde lichtcomponenten, ook in de magnetische componenten, optreden. Ook hier zou dus voor beide gevallen de toepassing van ons symmetrieprincipe tot iets ongerijms leiden, indien niet de amplitude der hier beschouwde magnetische componenten nul ware.

82. Het theorema III zegt ons, dat reeds uit het genoemde symmetrieprincipe is af te leiden, dat de gewone componenten in het gereflecteerde licht bij de „evenwijdige” magnetisatie geen wijziging ondergaat, m. a. w. dat  $a_p$  en  $a_s$  (vgl. 47.) in het door ons vroeger beschouwde geval van een gemagnetiseerden spiegel juist zoo moeten uitvallen, als wanneer de magnetisatie niet bestond.

Het theorema II is in overeenstemming met het negatieve resultaat, dat de waarneming omtrent den eventueelen invloed eener magnetisatie  $\perp$  het invalsvlak tot dusverre heeft opgeleverd (vgl. 56.). Doch het symmetrieprincipe sluit een invloed van zulk een magnetisatie op de componenten van het gereflecteerde licht, die gelijksoortig met het invallende is gepolariseerd, niet uit. Ook wordt zulk een invloed niet uitgesloten door de beschouwing van het spiegelbeeld van 't geheele stelsel ten opzichte van het  $yz$ -vlak en ten opzichte van het  $xy$ -vlak (ten behoeve van deze laatste toepassing moet het principe een weinig anders worden uitgesproken, zooals gemakkelijk is in te zien), en evenmin door de toepassing van het principe der wederkeerigheid (zie de volgende §) op dit geval — dit principe geeft trouwens, voor dit geval, niets anders dan wat spiegeling ten opzichte van het  $yz$ -vlak ook reeds leert —.

Zulk een invloed nu zou altijd kunnen worden opgevat als een wijziging van phasenverschil en hersteld azimuth of van een van beide. In een vroegere §, die trouwens haar ontstaan te danken heeft aan de hier medegedeelde overwegingen, werd reeds afgeleid (§ 10), welk een invloed zulk een loodrechte magnetisatie volgens onze theorie op het phasenverschil en het hersteld azimuth in den gereflecteerden straal zou moeten uitoefenen.

## § 15. Toepassing van het beginsel der wederkeerigheid.

83. Een vierde theorema zullen wij afleiden met behulp van het *beginsel der wederkeerigheid*. Dit principe, in den gewonen vorm toegepast op de lichtbeweging, kan worden uitgedrukt als volgt:

Stel, dat er in een bepaald deel der ruimte een lichtbeweging  $A$  mogelijk is, waarbij alleen op de plaats  $I$  een in het vlak  $\alpha_1$  gepolariseerde lichtstraal  $1\alpha_1$  invalt, die, na door breking, terugkaatsing en absorptie aan intensiteit te hebben verloren, op de

plaats *II* de ruimte verlaat als straal 2. Stel, dat van dezen straal 2 een deel  $2_{\alpha_2}$  volgens een willekeurig vlak  $\alpha_2$  is gepolariseerd. Dan is er een tweede lichtbeweging *B* mogelijk, waarbij een straal  $2'_{\alpha_2}$ , in richting tegengesteld aan 2 en volgens het vlak  $\alpha_2$  gepolariseerd, op de plaats *II* de ruimte binnentreedt en, voor een deel, haar op de plaats *I* verlaat, als straal 1', in richting tegengesteld aan  $1_{\alpha_1}$ . Dan zullen echter de intensiteitsverhouding en het fasenverschil <sup>1)</sup> van het in 't vlak  $\alpha_1$  gepolariseerde deel  $1'_{\alpha_1}$  van den straal 1', met betrekking tot den straal  $2'_{\alpha_2}$ , dezelfde zijn als die van  $2_{\alpha_2}$  met betrekking tot  $1_{\alpha_1}$ .

Het beginsel wordt op verschillende plaatsen genoemd <sup>2)</sup> en bewezen, doch steeds wordt daarbij de magnetische draaiing van het polarisatievlak uitgesloten; evenmin moet het, onveranderd, als geldig voor het Kerr-effect worden aangemerkt.

Intusschen kan, volgens Prof. Lorentz, indien magnetisatie bestaat in verborgen bewegingen, het principe worden uitgebreid tot het geval, dat de beschouwde ruimte deel uitmaakt van een standvastig magnetisch veld, doch dan met dien verstande, dat de boven genoemde lichtbeweging *B* eerst mogelijk wordt, wanneer in alle punten der ruimte de magnetische kracht de tegengestelde richting aanneemt, doch gelijk van grootte blijft.

§4. Uit het aldus uitgebreide beginsel der wederkeerigheid laat zich nu, met behulp nog van het in § 14 reeds toegepaste symmetriepincipe, het volgende theorema afleiden:

IV. Indien onder den invloed eener polaire of aequatoriale magnetisatie een magneto-optische componente in het gereflecteerde licht optreedt — waarvan dan, zooals reeds uit III volgde, het polarisatievlak moet zijn  $\perp$  dat van de gewone componente van het teruggekaatste licht —, dan is de verhouding tusschen de amplitudo van het invallende licht en die van deze magneto-optische componente in de beide hoofdgevallen (nl. polarisatie van het invallende licht  $\perp$  het invalsvlak, en  $\parallel$  het invalsvlak) dezelfde. Stelt men verder het fasenverschil, dat aan het spiegelen oppervlak tusschen het invallende licht en de magneto-optische componente bestaat in 't eene hoofdgeval voor door  $\Delta$  en in 't andere door  $\Delta'$ , dan is bij de polaire reflexie  $\Delta = \Delta'$  en bij de aequatoriale  $\Delta = \Delta' + \pi$ , indien wij ons voor de bepaling der fasen houden aan de vroeger (p. 39) aangenomen en in figg. 7 en 8 aangeduide standaardrichtingen (zie §5.).

<sup>1)</sup> Omtrent de standaardrichtingen, met betrekking tot welke het fasenverschil hier wordt geacht te zijn uitgedrukt, zie het begin der tweede helft van p. 75.

<sup>2)</sup> Zie o. a. Helmholtz — Physiologische Optik, 2. Aufl., p. 207.

85. Om dit theorema uit het beginsel der wederkeerigheid af te leiden, vatten we een afgesloten ruimte in het oog, die het beschouwde deel van den spiegel omvat. We leggen het coördinatenstelsel voor 't geval van polaire en aequatoriale reflexie verschillend en wel op dezelfde wijze als we in 43. hebben gedaan (vgl. figg. 3 en 4); verder nemen wij volkomen symmetrie van den spiegel aan ten opzichte van het vlak door de  $y$ -as en loodrecht op het spiegeloppervlak. Op de plaats  $I$  van de grens der beschouwde ruimte laten we nu b.v. een lichtstraal binnentreden, die den spiegel in  $O$  treft en na reflexie de ruimte op de plaats  $II$  weer verlaat (lichtbeweging  $A$  (vgl. het begin van 86.)), of ook omgekeerd (lichtbeweging  $B$ ). Wij blijven in overeenstemming met de figuren 3 en 4 en de in 45. ingevoerde notatiën, indien we — voor de plaatsen  $I$  en  $II$  — als standaardinrichtingen voor den stroomvector (standen, welke die vector moet innemen, opdat wij, wanneer hij een zijner maximumwaarden bereikt en indien wij de amplitudo steeds positief nemen, de phase  $\frac{1}{2}\pi$  zullen hebben te noemen) bij het invallende ( $I$ ) en het teruggekaatste ( $T$ ) licht die richtingen beschouwen, welke door  $I_1, I_2, T_3, T_4$  (voor de lichtbeweging  $A$ ) of ook door  $I'_1, I'_2, T'_3, T'_4$  (voor de lichtbeweging  $B$ ) zijn aan-

Fig. 7.

(Polaire.)

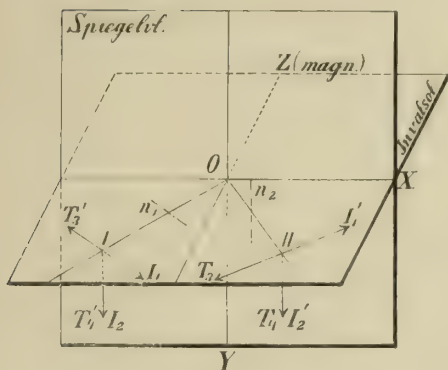
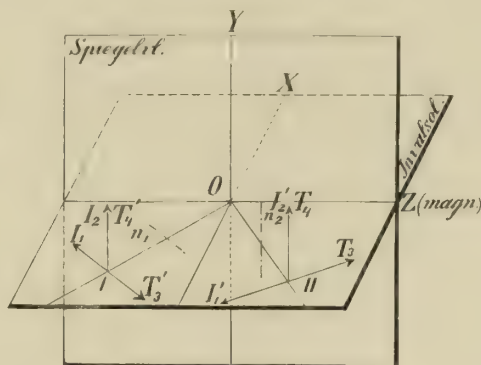


Fig. 8.

(Aequatoriaal.)



geduid, in fig. 7 voor polaire, in fig. 8 voor aequatoriale terugkaatsing. Voor de toepassing van het beginsel der wederkeerigheid, in den in 83. opgegeven vorm uitgesproken, moeten we evenwel op de plaatsen  $I$  en  $II$  bij de lichtbeweging  $B$  gelijke richtingen als standaardrichtingen aannemen als bij de lichtbeweging  $A$ ; indien we bij de toepassing van dat beginsel voor de lichtbeweging  $A$  als standaardrichtingen kiezen  $I_1, I_2, T_3$  en  $T_4$ , moeten we dus voor de lichtbeweging  $B$  als standaardrichtingen opvatten —  $I'_1$  ( $= T_3$ ),  $I'_2$  ( $= T_4$ ), —  $T'_3$  ( $= I_1$ ) en  $T'_4$  ( $= I_2$ ).

De amplitudo rekenen we nu steeds positief en een bepaalden lichtstraal duiden we, zoowel wat polarisatievlak als wat phase en amplitudo betreft, aan door een  $I$  of  $I'$ , resp.  $T$  of  $T'$ , met index en gevolgd door de waarden van phase en amplitudo. De op den index volgende symbolen, waarvan het eerste ( $0, \varphi$  enz. in de tabel op p. 76) de phase en het tweede ( $1, \alpha$  enz. ook aldaar) de amplitudo aanduidt, zullen daarbij betrekking hebben op de phase en amplitudo, die de lichtbewegingen op een bepaald oogenblik in de punten  $I$  en  $II$  hebben; daarbij zal de phase worden uitgedrukt in overeenstemming met het aannemen van  $I_1, I_2, T_3$  en  $T_4$  als standaardrichtingen voor een lichtbeweging in den eenen zin en van  $I'_1, I'_2, T'_3$  en  $T'_4$  als standaardrichtingen voor een lichtbeweging in omgekeerden zin.



86. We beschouwen nu in de eerste plaats de twee bewegingstoestanden  $A$  en  $B$ , waarvan de tweede uit de eerste wordt afgeleid door het beginsel der wederkeerigheid. Bij deze beide lichtbewegingen denken we ons op den weg van den lichtstraal  $I$  of  $I'$  en op dien van den straal  $T$  of  $T'$  nicols  $n_1$  en  $n_2$  geplaatst,  $n_1$  met het polarisatievlak  $\perp$ ,  $n_2$  met het polarisatievlak  $\parallel$  het invalsvlak, en beide zich bevindende binnen de grens der beschouwde ruimte. Vergelijking van deze beide lichtbewegingen leert ons reeds iets omtrent de magneto-optische componente.

Daarna denken we de nicols weg en vergelijken dan den ten opzichte van de beschouwde lichtcomponenten daardoor niet <sup>1)</sup> gemodificeerden bewegingstoestand  $B$  met een bewegingstoestand  $C$ , die van  $B$  het spiegelbeeld is met betrekking tot het vlak door de  $y$ -as en  $\perp$  het spiegeloppervlak. Daarbij passen we het in 84. uitgedrukte symmetriepincipe toe.

Eindelijk beschouwen we dan, in 't geval van aequatoriale reflexie, nog den bewegingstoestand  $D$ , die uit  $C$  ontstaat bij omkeering der magnetisatie.

De verschillende bewegingstoestanden zijn dan blijkbaar door de volgende schema's gekarakteriseerd.

<i>Polaire.</i>				<i>Aequatoriaal.</i>			
Beweg.-toest.	Magnet. kracht	Invallend licht	Magneto-optische comp. in het gerefl. licht	Beweg.-toest.	Magnet. kracht	Invallend licht	Magneto-optische comp. in het gerefl. licht
$A$	$+N$	$I_1 0,1$	$T_4 \varphi, \alpha$	$A$	$+N$	$I_1 0,1$	$T_4 \varphi, \beta$
$B$	$-N$	$I_2' 0,1$	$T_3'(\varphi + \pi), \alpha$	$B$	$-N$	$I_2' 0,1$	$T_3'(\varphi + \pi), \beta$
$C$	$+N$	$I_2 0,1$	$T_3 \varphi, \alpha$	$C$	$-N$	$I_2 0,1$	$T_3 \varphi, \beta$
				$D$	$+N$	$I_2 0,1$	$T_3(\varphi + \pi), \beta$

Door vergelijking van de bewegingstoestanden  $A$  en  $C$  bij polaire,  $A$  en  $D$  bij aequatoriale reflexie blijkt de juistheid van theorema IV <sup>2)</sup>.

Het theorema IV had ons reeds kunnen doen voorspellen, dat de uitdrukkingen voor  $b_s$  en  $b_p$  (47.) bij polaire reflexie volkomen, bij aequatoriale reflexie op het teeken na gelijk moesten uitvallen.

87. De theorema's II, III en IV bepalen gezamenlijk reeds voor een groot deel den mogelijken invloed der magnetisatie op het teruggekaatste licht. Terwijl nu de richting van den teruggekaatste lichtstraal reeds volgt uit het eigenaardige periodieke karakter der lichtbeweging (vgl. de afleiding van 63)) in verband met de continuïteit van de normale stroomcomponente of van elke andere der beschouwde grootheden, die doorlopend moet zijn aan het grensvlak, blijft er dus, om te worden afgeleid door een bijzondere theorie, niets meer over dan de uitdrukkingen voor amplitudo en phase der magneto-optische componente in een der beide hoofdgevallen, voor beide richtingen van magnetisatie.

<sup>1)</sup> Den invloed der nicols op intensiteit en phase, die toch wegvalt bij vergelijking van de bewegingstoestanden  $A$  en  $B$ , laten we geheel buiten beschouwing.

<sup>2)</sup> Immers het spreekt van zelf, dat, wanneer van den invallenden of den teruggekaatste straal phase en amplitudo bij de bewegingstoestanden  $A$  en  $C$  (resp.  $A$  en  $D$ ) in het punt  $I$  of  $II$  gelijk zijn (resp. de phase  $\pi$  verschilt), dit ook het geval zal zijn onmiddellijk bij het spiegelend oppervlak.



# § 16. Over het complex zijn van de Hall-constante.<sup>1)</sup>

88. In het algemeen moet het complex zijn van de Hall-constante (vgl. 9. en 30.) zoo worden opgevat, dat van de stroom-componente de afgeleiden van oneven orde naar den tijd bij het Hall- of Kerr-effect een rol spelen.

Wij kunnen echter dat complex zijn of wel den invloed dier oneven afgeleiden op een bepaalde wijze nader interpreteren, indien we uitgaan van de bepaalde onderstelling (vgl. 74., 77. en 23.), dat de totale stroom bestaat uit twee deelen, een geleidingsstroom  $\mathfrak{E}_1$  en een verplaatsingsstroom  $\mathfrak{E}_2$ , waarvan elk een eigen wet volgt ten aanzien van het verband tusschen stroom en electrische kracht — een onderstelling, die trouwens tamelijk willekeurig is en waartegen wel iets is in te brengen.

Neemt men dan nl. aan, dat aan elk dezer deelen een Hall-effect met reële constante beantwoordt, maar dat de constante voor den stroom  $\mathfrak{E}_1$  een andere waarde heeft dan die voor  $\mathfrak{E}_2$ , dan verkrijgt onze constante  $q$  van vroeger in 't algemeen een complexe waarde, en wel kan men de beide genoemde reële constanten zoo kiezen, dat voor  $q$  een geheel willekeurige, dus ook de gewenschte complexe waarde  $\rho/N \cdot e^{iS}$  wordt verkregen.

Immers, stellen we de bedoelde reële constanten respectievelijk voor door  $h$  en  $k$ , dan komt, in de plaats van  $q$  [ $\mathfrak{N}.\mathfrak{E}$ ], in de uitdrukking C) voor het verband tusschen  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{E}$  te staan:

$$h[\mathfrak{N}.\mathfrak{E}_1] + k[\mathfrak{N}.\mathfrak{E}_2] \dots\dots\dots 134).$$

Daarin is nu, als we  $p = p_1 + p_2 \delta$  stellen ( $p_1$  en  $p_2$  reëel) en dienovereenkomstig aannemen, dat  $\mathfrak{E}_1 = p_1 \mathfrak{F}$ ,  $\mathfrak{E}_2 = p_2 \delta \mathfrak{F}$ ,

$$\mathfrak{E}_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2 \delta} \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{E}_2 = -\frac{p_2 \delta}{p_1 + p_2 \delta} \mathfrak{E}$$

— altijd in het stelsel van secundaire vergelijkingen (9.).

Stellen we, na deze substitutie,  $q$  [ $\mathfrak{N}.\mathfrak{E}$ ] of  $\rho/N \cdot e^{iS}$  [ $\mathfrak{N}.\mathfrak{E}$ ] identisch met de uitdrukking 134), dan hebben we

$$h = \frac{\rho}{N} \cos S + \frac{2\pi}{N T} \frac{p_2}{p_1} \rho \sin S \dots\dots\dots 135)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Wind — Versl. K. A. v. W. Amst. 3, p. 82, 1894.

en

$$k = \frac{\rho}{N} \cos S - \frac{I}{2\pi N} \frac{p_1}{p_2} \rho \sin S \dots\dots\dots 136).$$

De waarden van  $h$  en  $k$  moeten dus niet gelijk worden gesteld, wanneer niet  $S = 0$  of  $= \pi$  is en wanneer dus de Hall-constante werkelijk complex moet worden geacht.

89. Was de Hall-constante toevallig reëel en dus  $S = 0$ , dan zou  $h = k$  worden; dit zou dus beantwoorden aan de onderstelling, die aan de oorspronkelijke theorie van Lorentz werd te gronde gelegd, dat nl. voor den totalen stroom een enkele reële Hall-constante geldt. In dat geval zou er dan ook volgens bovenstaande beschouwingen, geen Sissingh'sch fasenverschil mogen worden gevonden.

Wij hebben gezien, dat de oorspronkelijke theorie van Drude (evenals ook die van Goldhammer) onze in 88. gemaakte onderstelling invoert en dat (vgl. 75.) het reëel zijn van de magneto-optische constante  $b$ , bij dien schrijver, overeenkomt met het imaginair zijn van  $p q$  in onze theorie, d. i., indien wij ons ook verder van de genoemde onderstelling bedienen, met het imaginair zijn van de uitdrukking  $(p_1 + p_2 \delta) \cdot (\rho \cos S + i \rho \sin S)$ . Zal echter deze uitdrukking imaginair zijn, dan moet

$$p_1 \rho \cos S + i p_2 \rho \delta \sin S = 0 \dots\dots\dots 137)$$

of wel (vgl. 135))

$$h = 0$$

zijn. De onderstelling van Drude, dat  $b$  reëel is, moet dus gelijkwaardig zijn met het aannemen van een Hall-effect voor den verplaatsingsstroom alleen en niet voor den geleidingsstroom, als oorzaak van het Kerr-effect. En inderdaad wordt dit ook onmiddellijk duidelijk bij beschouwing van de grondvergelijkingen <sup>1)</sup> van Drude's theorie.

J. J. Thomson komt in zijne beschouwingen <sup>2)</sup> over het Kerr- en Hall-effect tot de gevolgtrekking <sup>3)</sup>, dat het eerste zou zijn op te vatten als een werking bij den „polarization-current”, overeenkomstig aan die werking bij den geleidingsstroom, welke zich in het Hall-effect uit. In zoo verre komt deze theorie dus op hetzelfde neer als de oorspronkelijke theorie van Drude; zij is natuurlijk in het algemeen evenmin als deze in overeenstemming met de waarnemingen.

<sup>1)</sup> Drude — Wied. Ann. 46, p. 377, vergg. 53).

<sup>2)</sup> J. J. Thomson — Rec. Res. i. El. a. Magn., p. 486, 1893.

<sup>3)</sup> id. — l. c., p. 501.

# § 17. Een mogelijke physische verklaring van het Hall-effect in verband met de theorie der electriciteitsbeweging door ionen.

90. De vraag doet zich natuurlijk voor, of er niet een physische verklaring is te geven van de verandering, die er in de betrekking tusschen  $\mathcal{E}$  en  $\mathfrak{H}$  komt door het optreden van een magnetisch veld. Zulk een verklaring zal wel niet te vinden zijn, tenzij men uitgaat van de eene of andere bijzondere voorstelling omtrent het mechanisme der electriciteitsbeweging in het algemeen.

Naar het voorbeeld, door Prof. Lorentz in een zijner laatste verhandelingen <sup>1)</sup> gegeven, zullen hier nu eenige beschouwingen worden vastgeknoopt aan de opvatting, dat de electriciteitsbeweging berust op de beweging van „geladen” ionen. We brengen even in herinnering, dat Lorentz zich voorstelt, dat de ionen zich bevinden in een rustenden aether en diens continuïteit niet verstoren, dat zij krachten ondervinden (en in beweging kunnen geraken) ten gevolge van locale modificatiën in den aether, wier wezen in het midden wordt gelaten, doch die worden beschreven met behulp van twee vectorgrootheden, de diëlectrische verplaatsing  $\mathfrak{D}$  en de magnetische kracht  $\mathfrak{H}$ ; en eindelijk, dat de totale electriche stroom wordt gedefinieerd als de som van den diëlectrischen verplaatsingsstroom in den aether en de electriciteitsverplaatsing door verschuiving van de ionen (verandering van electricch moment <sup>2)</sup>).

91. Uitgaande van deze opvatting kunnen we dadelijk (vgl. b. v. de vergg.  $(I_c) \dots (IV)_c$  en  $(VIII)_c$  van § 52, bij Lorentz — bedenkende, dat in  $(IV)_c$  en  $(VIII)_c$ , volgens § 45,  $\mathcal{E}$  te vervangen is door  $\mathfrak{H}$  en dat, voor ons doel,  $\mathfrak{H}' = \mathfrak{H}$  te stellen is, daar wij natuurlijk afzien van een translatie  $\mathfrak{p}$ , gemeen aan alle ionen) onze vergelijkingen A), B), I) . . . VI) als geldig beschouwen, en hebben we ons dus alleen nog met onze betrekking C) bezig te houden. We moeten dan echter, in aansluiting met de gehuldigde opvatting,  $\mathfrak{H}$  definiëren als de kracht, die een ion per positieve eenheid van lading ten gevolge van de diëlectrische verplaatsing zou ondervinden, wanneer het zich in rust bevond.

92. Wanneer men nagaat, welke krachten er dan verder nog op

<sup>1)</sup> Lorentz — Versuch u. s. w..

<sup>2)</sup> Lorentz — l. c., § 40. Vgl. ook p. 65 aldaar.

de electriciteit, d. i. hier op de ionen, werken, zoo merkt men een eigenaardige afwijking tusschen de opvatting van Lorentz en een zekere uiting van Maxwell. Eerstgenoemde neemt aan <sup>1)</sup>, dat de ponderomotorische kracht, die elk stroomelement in een magnetisch veld ondervindt, resulteert uit ponderomotorische krachten, die al de geladen ionen ondervinden. Indien echter de ionen zelve door de bedoelde krachten worden aangegrepen, dan zullen deze krachten in 't algemeen een elektrischen stroom trachten teweeg te brengen en dus met elektrische krachten in den zin, dien Maxwell daaraan hecht (oorzaak van stroom), gepaard gaan. Maxwell beweert daarentegen uitdrukkelijk <sup>2)</sup>, dat deze mechanische kracht, die den geleider aangrijpt, niet werkt op de electriciteit in den geleider, m. a. w. niet gepaard gaat met een elektrische kracht. Thomson voegt, in de 3<sup>de</sup> uitgave van Maxwells „El. a. Magn.“, aan de bedoelde passage, als noot, de opmerking toe, dat het verschijnsel van Hall bewijst, dat deze bewering van Maxwell slechts bij benadering waar is. Inderdaad is het ook juist twijfel aan de juistheid van de bedoelde opvatting van Maxwell geweest, wat Hall aanleiding gegeven heeft <sup>3)</sup> tot het doen van de proeven, die tot zijne belangrijke ontdekking hebben geleid.

Indien nu de geheele electriciteitsbeweging, voorzoover die een gevolg van ionenverschuiving is, bestond in een convectie door positief of wel negatief geladen ionen, dan zou uit de opvatting van Lorentz volgen, dat elke electrodynamische kracht gepaard ging met een gelijk gerichte en evenredige elektrische kracht. De bewering van Maxwell zou daarentegen, ook bij deze opvatting, in de ionentheorie gehandhaafd kunnen worden, indien die electriciteitsbeweging juist voor de helft bestond in convectie door positief en voor de andere helft in convectie door negatief geladen ionen — wat b.v. overeenkomt met het geval van een electrolyt, waarvan anion en kation gelijke „Wanderungsgeschwindigkeit” hebben. Dan zouden toch de ponderomotorische kracht, die op de positieve, en die, welke op de negatieve ionen werkt, dezelfde grootte en richting hebben (daar die kracht van teeken wisselt 1° met het teeken der lading, 2° met het teeken der snelheid van het ion) en dus niet een „scheiding van electriciteiten” of een elektrischen

<sup>1)</sup> Lorentz — 1. c., § 12. Vgl. ook „La théorie etc.” § 78 enz., waar de schrijver op mechanischen grondslag een afleiding van de op de ionen werkende electrodynamische kracht geeft.

<sup>2)</sup> Maxwell — El. a. Magn. II, (3<sup>d</sup> ed.) p. 157, 1892.

<sup>3)</sup> Hall — Amer. Journ. 19, p. 200, 1879; Phil. mag. (5) 9, p. 225, 1880.



stroom kunnen teweegbrengen, m. a. w. toch niet met een elektrische kracht, volgens Maxwell, gepaard gaan.

Practisch blijft Maxwells bewering ook zonder verdere bijzondere hypothese gelden in alle gevallen, waarin het vectorproduct  $[\mathbf{v}, \mathbf{H}]$  <sup>1)</sup>, indien  $\mathbf{v}$  de snelheid der ionen voorstelt, klein genoeg is om te worden verwaarloosd.

We willen ons geheel aansluiten bij de opvatting van Lorentz en dan, evenals deze heeft gedaan <sup>2)</sup>, onderstellen, dat in gewone gevallen (indien geen krachtig magnetisch veld  $\mathfrak{H}$  is gesuperponeerd) het met  $[\mathbf{v}, \mathbf{H}]$  evenredige en gelijk gerichte deel der op de ionen werkende kracht niet in rekening behoeft te worden gebracht naast de elektrische kracht  $\mathfrak{E}$ , noch bij stationaire stroomen, noch bij de snelle oscillatiën, die de lichtbewegingen constitueeren.

93. Thans zullen wij trachten aan te wijzen, dat we onze in 28. en 30. ontwikkelde hypothese, voorzoover noodig tot verklaring van het Hall-effect, nu door een ongedwongen redeneering kunnen afleiden uit de meer *physische hypothese*: De „verschuivings-snelheid” is in het algemeen verschillend voor „kationen” en „anionen”.

94. Het Kerr-effect kan men, zooals we hebben gezien, opvatten als opgesloten liggende in het Hall-effect. Doch alleen dan is deze opvatting volkomen geoorloofd, wanneer men aan de Hall-constante in 't algemeen een complexe waarde toeschrijft (waardoor het Sisingh'sche fasenverschil wordt opgehelderd). Willen we nu ook voor dit complex zijn van de Hall-constante een physischen grondslag hebben, dan moeten we ook nog aannemen, dat er in een willekeurig medium in 't algemeen ionen van tweeërlei aard voorkomen.

Dan kunnen wij ons nl. voorstellen, dat er in een willekeurig geleidend medium, naast de ionen, welke <sup>3)</sup> door Lorentz in zijn verhandeling bij voorkeur worden beschouwd en die men „*diëlectrische ionen*” zou kunnen noemen, ook nog een ander soort, laat ons zeggen „*conductie-ionen*”, voorkomen, welker beweging o. a. ook <sup>4)</sup> krachten opwekt, die, door de omringende ponderabele deeltjes er op uitgeoefend, evenredig zijn te stellen aan de snelheid der beweging. Om dan tot een mogelijke uitdrukking voor het verband tusschen  $\mathfrak{E}$  en  $\mathfrak{C}$  te komen, kunnen we nagenoeg geheel

<sup>1)</sup> Lorentz — 1. c., § 12.

<sup>2)</sup> id. — 1. c., § 45, § 39.

<sup>3)</sup> id. — 1. c., § 46 sequ..

<sup>4)</sup> id. — 1. c., § 46.

zekere redeneering van Lorentz volgen, onder inachtneming van het volgende.

95. Indien de ionen zich bewegen in een krachtig magnetisch veld, komt voor elk ion, behalve de electriche kracht, gedefinieerd als in 91.,

$$\mathfrak{F} = 4\pi V^2 \mathfrak{d} \dots \dots \dots 138)$$

( $V$  stelt de voortplantingssnelheid van het licht in den vrijen aether voor), de totale kracht ter sprake, die én door diëlectrische verplaatsing én electrodynamisch op de ionen werkt en die, met de in het slot van 92. aangeduide verwaarloozing, per positieve eenheid van lading kan worden voorgesteld door

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{F} + [\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{N}] \dots \dots \dots 139)^1),$$

wanneer  $\mathfrak{v}$  de snelheid van het beschouwde ion aanduidt en  $\mathfrak{N}$  de gesuperponeerde magnetische kracht.

Tot middelwaarden <sup>2)</sup> overgaande, kunnen we schrijven

$$\overline{\mathfrak{E}} = \overline{\mathfrak{F}} + [\overline{\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{N}}] = \overline{\mathfrak{F}} + [\overline{\mathfrak{v}} \cdot \mathfrak{N}] = \overline{\mathfrak{F}} + \frac{\overline{\mathfrak{v}}}{\epsilon \mathfrak{v}} [\epsilon \overline{\mathfrak{v}} \cdot \mathfrak{N}],$$

wanneer  $e$  de lading van een ion voorstelt (positief of negatief). Dan kunnen we echter voor  $\epsilon \overline{\mathfrak{v}}$  schrijven  $\mathfrak{M}$ , met  $\mathfrak{M}$  aanduidende het electriche moment per volumeneenheid <sup>3)</sup>.

Dit electriche moment bestaat thans uit twee deelen,  $\mathfrak{M}'$ , wegens de verschuiving der conductie-ionen, en  $\mathfrak{M}''$ , wegens de verschuiving der diëlectrische ionen. Beschouwen we nu de kracht  $\overline{\mathfrak{E}}'$ , die op de conductie-ionen werkt, en stellen we, voor deze soort ionen,

$$\frac{\overline{\mathfrak{v}}}{\epsilon \mathfrak{v}} = \epsilon' \dots \dots \dots 140_a),$$

dan hebben we, met weglating van de strepen boven de symbolen

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{F} + \epsilon' [\mathfrak{M}' \cdot \mathfrak{N}] \dots \dots \dots 141).$$

Beschouwen we de kracht  $\overline{\mathfrak{E}}''$ , die op de diëlectrische ionen werkt, en stellen we voor deze soort ionen

$$\frac{\mathfrak{v}}{\epsilon \mathfrak{v}} = \epsilon'' \dots \dots \dots 140_b),$$

dan is, weer met weglating der strepen,

<sup>1)</sup> vgl. Lorentz — 1. c., § 20, verg. (VII<sub>b</sub>).

<sup>2)</sup> " " — 1. c., § 39 sequ..

<sup>3)</sup> Lorentz — 1. c., § 40.

$$\mathfrak{E}'' = \mathfrak{F} + \varepsilon'' [\mathfrak{M}'', \mathfrak{N}] \dots\dots\dots 142).$$

De grootheden  $s'$  en  $s''$  hangen van den aard van 't medium af en staan in verband met het snelheidsverschil tusschen positieve en negatieve ionen. Nemen we nl. eenvoudigheidshalve aan, dat er per ruimte-eenheid overal evenveel positieve als negatieve ionen voorkomen en dat de lading van elk der ionen, positieve en negatieve, numeriek dezelfde is en voorgesteld wordt door  $[e]$ , dan is, wanneer we de snelheden der positieve ionen  $v_+$ , die der negatieve  $v_-$  noemen,

$$\overline{v} = \overline{v_+} + \overline{v_-},$$

$$\overline{ev} = e_+ (\overline{v_+} - \overline{v_-}),$$

zoodat

$$\frac{\overline{v}}{\overline{ev}} = \frac{1}{e_+} \frac{\overline{v_+} + \overline{v_-}}{\overline{v_+} - \overline{v_-}} \dots\dots\dots 143).$$

Nu komen  $\overline{v_+}$  en  $\overline{v_-}$  overeen met de grootheden, die in de theorie der electrolytische geleiding gewoonlijk met  $u$  en  $-v$  worden aangeduid („bewegelijkheden” van kation en anion), zoodat onze  $[e] \cdot \overline{v} / \overline{ev}$  correspondeert met de uitdrukking  $(u-v)/(u+v)$  in die theorie.

96. Om nu het verband tusschen  $\mathfrak{F}$  en  $\mathfrak{E}$  te kunnen vinden hebben we de bewegingsvergelijkingen voor de beide soorten ionen noodig.

Streng afleiden kunnen we die niet. Door een redeneering, zooals <sup>1)</sup> Lorentz heeft gevolgd, komt men echter tot een vrij plausible hypothese omtrent het genoemde verband voor dielectricische ionen, nl. tot het aannemen van een betrekking van den vorm

$$\mathfrak{E}'' = \varsigma \mathfrak{M}'' \dots\dots\dots 144),$$

waarin  $\varsigma$  een constante van het medium voorstelt.

Op soortgelijke wijze kunnen we nu ook tot een waarschijnlijken vorm voor de overeenkomstige betrekking bij conductie-ionen komen.

Wanneer we te doen hebben met conductie-ionen, moeten wij aannemen — om rekening te houden met de wet van Ohm — dat deze ionen, van den kant der andere ponderabele deeltjes, een soort wrijvingsweerstand ondervinden, nl. een kracht, evenredig aan hun snelheid en daaraan tegengesteld gericht (vgl. 94.). Dit komt hierop neer, dat er in de vormen, die op deze ionen betrekking hebben en aan de uitdrukkingen (55) <sup>1)</sup> bij Lorentz beantwoorden, lineaire functiën van de grootheden  $\dot{q}_x'$ ,  $\dot{q}_y'$ ,  $\dot{q}_z'$  moeten voorkomen. Nochtans kan men ook dan nog, evenals bij Lorentz geschiedt, tot de algemeene vergelijking (58) besluiten, echter met daarin de gemeenschappelijke translatiesnelheid  $p$  nul gesteld; op de verder door Lorentz aangevoerde gronden kunnen dan ook nog voor dit geval in het tweede lid differentiaalquotienten naar  $x$ ,  $y$  en  $z$  worden uitgesloten. Daar nu bij enkelvoudige trillingen  $\mathfrak{M}'$  zich slechts door een constanten factor onderscheidt van  $\mathfrak{M}'$ , komt men tot het besluit, dat de componenten van  $\mathfrak{E}'$  lineaire en homogene functiën van de componenten van  $\mathfrak{M}'$  en  $\mathfrak{M}'$  moeten zijn. Bij isotrope stoffen reduceert zich zoodoende het bedoelde verband noodzakelijk tot den vorm

<sup>1)</sup> Lorentz — l. c., § 46. sequ. .

<sup>2)</sup> Lorentz — l. c., p. 67.

$$\mathfrak{E}' = \xi \mathfrak{M}' + \eta \mathfrak{M}'$$

of wel

$$\mathfrak{E}' = (\xi + \eta \partial) \mathfrak{M}' \dots \dots \dots 145).$$

Deze (secundaire) vergelijking kunnen we nu in elk geval aanzien als een vrij waarschijnlijk vorm voor de bewegingsvergelijking der conductie-ionen.

In 144) en 145) zijn  $\varsigma$ ,  $\xi$  en  $\eta$  op te vatten als reële constanten, die van den aard van 't medium en mogelijk van  $T$  afhangen <sup>1)</sup>.

97. Nu is (vgl. 90.)

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{d} + \mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'' \dots \dots \dots 146)$$

en vinden we door eliminatie van  $\mathfrak{E}'$  en  $\mathfrak{E}''$  uit 141), 142), 144), en 145)

$$\mathfrak{M}' = \frac{\partial}{\xi + \eta \partial} \mathfrak{F} + \frac{\epsilon' \partial}{\xi + \eta \partial} [\mathfrak{M}' \cdot \mathfrak{N}],$$

$$\mathfrak{M}'' = \frac{\partial}{\varsigma} \mathfrak{F} + \frac{\epsilon'' \partial}{\varsigma} [\mathfrak{M}'' \cdot \mathfrak{N}],$$

of, wegens de kleinheid van den tweeden term in de tweede leden dezer vergelijkingen, ook

$$\mathfrak{M}' = \frac{\partial}{\xi + \eta \partial} \mathfrak{F} + \frac{\epsilon' \partial^2}{(\xi + \eta \partial)^2} [\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{N}] \dots \dots \dots 147),$$

$$\mathfrak{M}'' = \frac{\partial}{\varsigma} \mathfrak{F} + \frac{\epsilon'' \partial^2}{\varsigma^2} [\mathfrak{F} \cdot \mathfrak{N}] \dots \dots \dots 148),$$

terwijl uit 138) volgt

$$\mathfrak{d} = \frac{\partial}{4\pi V^2} \mathfrak{F} \dots \dots \dots 149).^2)$$

Door optelling van de laatste drie vergelijkingen vindt men

$$\mathfrak{E} = p \mathfrak{F} + r [\mathfrak{N} \cdot \mathfrak{F}] \dots \dots \dots C'),$$

indien men stelt

$$\partial \left[ \frac{1}{4\pi V^2} + \frac{1}{\xi + \eta \partial} + \frac{1}{\varsigma} \right] = p \dots \dots \dots 150)$$

en

$$- \partial^2 \left[ \frac{\epsilon'}{(\xi + \eta \partial)^2} + \frac{\epsilon''}{\varsigma^2} \right] = r \dots \dots \dots 151).$$

<sup>1)</sup> In 't bijzonder zal de afhankelijkheid van  $\varsigma$ ,  $\xi$  en  $\eta$  van de massa der ionen voor de dispersie bij de lichtbeweging verantwoordelijk moeten worden gesteld.

<sup>2)</sup> De grootheid  $(1 + 4\pi V^2/\varsigma)$  kunnen we de diëlectrische constante van het medium noemen; zij stelt de verhouding van den stroom door verandering van de diëlectrische verplaatsing in den aether en door diëlectrische ionenverschuiving te zamen tot het eerstgenoemde gedeelte van den stroom voor; zij wordt gelijk aan de eenheid voor den aether, daar hierbij  $\varsigma = \infty$ .



98. We komen op deze wijze dus tot de met C) acquivalente betrekking C') van vroeger (vgl. de noot op p. 25) en 't is duidelijk, dat, volgens deze afleiding, zoowel  $p$  als  $q$  of  $r/p^2$  in 't algemeen complex is.

Voor een diëlectricum, waarin geen conductie-ionen bestaan, zouden in de uitdrukkingen voor  $p$  en  $r$  de termen met  $(\xi + \eta \delta)$  vervallen;  $p$  zou daarvoor dus zuiver imaginair en  $r$  (en ook  $q$  of  $r/p^2$ ) reëel worden (vgl. 21. en 39.).

Indien wij het geval van stationaire strooming opvatten als een bijzonder geval van het hier behandelde, nl. daaruit ontstaande, wanneer  $T' = \infty$  wordt, geldt de betrekking C') ook voor dat geval, zoodat deze vergelijking ook de verklaring van het Hall-effect moet behelzen. Daar nu echter  $\delta = 0$  is te stellen, hebben we thans eenvoudig <sup>1)</sup>

$$p = \frac{1}{\eta}, \quad r = -\frac{\epsilon'}{\eta^2}$$

en derhalve

$$q = -\epsilon'.$$

In dit geval stelt dus  $\eta$  den specifieke weerstand van 't metaal voor en krijgt de Hall-constante  $q$  een zeer eenvoudige beteekenis.

99. Deze theorie, die voor de electriciteitsbeweging in het algemeen een zeer hypothetisch karakter draagt, moet bijna zonder eenigen twijfel, voorzooover ze betrekking heeft op stationaire stroomen en dus op het Hall-effect, gelden voor electrolyten, daar bij deze de electriciteitsgeleiding zoo goed als zeker door transport van geladen ionen geschiedt. En dan volgt uit het een en ander, dat bij electrolyten de Hall-constante  $q$  of  $-\epsilon'$  is te schrijven in den vorm  $[\bar{e}]^{-1} (v - u) / (v + u)$  (vgl. 95.), waarin  $u$  en  $v$  op de bekende wijze de bewegelijkheden van kation en anion aanduiden. Bij zuren en basen, waar het verschil  $(u - v)$  in het algemeen groot is, zou men dus een betrekkelijk groot Hall-effect kunnen verwachten. Intuschen ontbreekt het, voorzooover mij bekend is, tot dusverre aan waarnemingen, waaraan men deze uitkomst, die natuurlijk onafhankelijk van de algemeene ionentheorie der electriciteitsbeweging is, zou kunnen toetsen <sup>2)</sup>.

100. We hebben nu inderdaad een physische verklaring gevonden voor den eigenaardigen vorm van het verband tusschen  $\mathfrak{E}$

<sup>1)</sup> Voor dit geval hadden we eenvoudiger tot het bedoelde verband kunnen komen door op te merken, dat hier, daar  $\delta$  en  $\mathfrak{M}''$  nul zijn,  $\mathfrak{E} = \mathfrak{M}'$  en dat, blijkens de wet van Ohm, de bewegingsvergelijking hier den vorm

$$\mathfrak{E}' = \eta \mathfrak{E}$$

aanneemt, zoodat

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{F} + \epsilon' [\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{R}]$$

of wel

$$\mathfrak{F} = \frac{1}{\eta} \mathfrak{E} - \epsilon' [\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{R}].$$

<sup>2)</sup> Vgl. Nernst — Ztschr. f. Ph. Ch. 2, p. 613, 1888.

en  $\mathfrak{F}$  in een magnetisch veld, die kan worden geacht oorzaak te zijn van het Hall-effect en de magneto-optische verschijnselen. Het blijft natuurlijk de vraag of de  $r$  uit 151), die van  $\epsilon'$  en  $\epsilon''$  afhangt, kan overeenkomen met de uit waarnemingen omtrent het Hall- en Kerr-effect afgeleide waarden voor deze Hall-constante. We zouden echter uit de waarden, die we uit die waarnemingen voor deze Hall-constante vinden, omgekeerd de waarden van  $\epsilon'$  en  $\epsilon''$  met behulp van 151) kunnen afleiden, indien wij de andere daarin optredende constanten kenden en mochten aannemen, dat de gegeven theorie de volledige verklaring van het verband tusschen  $\mathcal{C}$  en  $\mathfrak{F}$  bevat.

Boltzmann <sup>1)</sup> en Von Ettinghausen <sup>2)</sup> hebben reeds, aannemende dat een stroom bestaat in een beweging van een enkele soort van ionen, uit de grootte van het Hall-effect een schatting afgeleid omtrent de snelheid der ionen bij die beweging.

101. Ook bij deze physische verklaring van het Kerr-effect wordt het nog niet duidelijk, waarom dit effect alleen in merkbare mate optreedt bij de sterk magnetische metalen. Doch zoolang we ons van het wezen der magnetisatie geen bepaalde voorstelling maken, moeten we ook theoretisch wel de mogelijkheid erkennen van een invloed van deze op de constanten  $\epsilon'$  en  $\epsilon''$ , een invloed, dien de door Kundt, Du Bois, Sissingh en anderen gevonden evenredigheid van het magneto-optisch effect met de magnetisatie (en niet met de magnetische kracht) zeer aannemelijk maakt. Verder onderzoek zal moeten ophelderen, hoe het komt, dat juist die metalen, waarin de sterkste magnetisatie kan worden opgewekt, ook het sterkste magneto-optisch effect vertoonen.

Omtrent het verschillend gedrag der positief en negatief geladen ionen nog deze opmerking. Het spreekt van zelf, dat dit zich zou moeten uitspreken in de constanten der bewegingsvergelijkingen, die verschillend zouden moeten uitvallen voor anionen en kationen; dit zou trouwens geen afbreuk behoeven te doen aan de aangenomen einvormen 144) en 145) voor de bewegingsvergelijkingen der ionen in het algemeen. Dat verschillend gedrag is verder bij ionen, die in een metaal of een dielectricum zouden optreden, zeker niet zoo gemakkelijk te begrijpen als bij de bekende electrolytische ionen, welke al naar het teeken der lading zonder eenigen twijfel mechanisch verschillend zijn geconstitueerd. Dat echter het Hall-effect een verschillend gedrag der positieve en negatieve electriciteit bewijst, zoodra electriciteitsbeweging inderdaad

<sup>1)</sup> Boltzmann — Phil. mag. (5) 9, p. 308, 1880.

<sup>2)</sup> Von Ettinghausen — Wied. Ann. 11, p. 432, 1880.

in een beweging van deeltjes bestaat, heeft Lorentz <sup>1)</sup> reeds uit een algemeen beginsel afgeleid.

102. Ten slotte is het goed op te merken, dat met hetgeen in deze verhandeling is gezegd nog lang niet het laatste woord is gesproken omtrent de theorie der magneto-optische verschijnselen, ook afgezien van de experimenteele bevestiging, welke een groot deel der daaruit afgeleide en nog af te leiden bijzonderheden nog behoeven. Moge namelijk ook al zijn aangetoond, dat de mathematische beschrijving der magneto-optische verschijnselen met die van het Hall-effect opgesloten ligt in een zelfde stel grondvergelijkingen, hetwelk uit de Maxwell'sche door een kleine uitbreiding ontstaat, zoo is het antwoord, dat we op de verdere vraag naar de physische beteekenis van die wijziging in deze § hebben gegeven, slechts als een onvolledige poging te beschouwen. In de eerste plaats zou het nu zeker van belang zijn te overwegen, in hoeverre er verband bestaat tusschen deze poging en physische verklaringen, die Maxwell en anderen hebben beproefd, uitgaande van bepaalde opvattingen van de magnetisatie als bestaande in eigenaardige verborgen bewegingen.

---

<sup>1)</sup> Lorentz — Arch. néerl. 19, p. 128, 1884.

## AANHANGSEL.

### § 18. Nog eenige opmerkingen over de theorie der electriciteitsbeweging door ionen.

103. Het is opmerkelijk, dat de electrolyten, die, gelijk men naar de tegenwoordige inzichten geneigd zou zijn aan te nemen, een werkelijk bestaand voorbeeld van electriciteitsbeweging door ionen bieden, zoolang slechts stationaire stroomen in het spel komen, bij electriche oscillatiën van de frequentie der lichttrillingen het karakter van geleiders ongetwijfeld geheel verliezen, blijkens het zoo goed als totale gemis aan absorptie <sup>1)</sup> (vergeleken bij de absorptie in metalen). We kunnen dit zoo opvatten, dat bij die snelle oscillatiën de gewone ionen der electrolyten, die, bij constante stroomen, hen tot geleiders maken, geheel op den achtergrond treden. We worden er dus toe geleid deze *electrolytische* ionen als iets anders te beschouwen dan de conductie-ionen, welke boven werden bedoeld, en de zaak zóó op te vatten, dat een electrolyt naast de dielectriche ionen geen eigenlijke conductie-ionen, doch slechts *electrolytische* ionen bevat, welke bij stationaire stroomen en wisselstroomen van geringe frequentie dezelfde rol spelen als conductie-ionen, doch misschien een veel grootere massa bezitten. De massa der electrolytische ionen schijnt bij zeer snelle oscillatiën zoozeer op den voorgrond te komen, dat hun beweging bij de daar optredende electriciteitsbeweging niet meer van eenige beteekenis is.

---

<sup>1)</sup> Zeeman heeft intusschen bij onlangs verrichte onderzoekingen (Versl. K. A. v. W. Amst., Oct. 1895) gevonden, dat een keukenzoutoplossing de energie van Hertz'sche trillingen nog merkbaar absorbeert en vrij wel zoo sterk als het geleidingsvermogen deed verwachten.



Doch ook ligt het, zooals reeds meermalen door andere schrijvers werd opgemerkt, voor de hand, dat bij de conductie-ionen in metalen de massa een merkbaaren invloed kan krijgen bij zeer snelle trillingen, hetgeen zou neerkomen op een vergrooting van den geleidingsweerstand en zich zou uiten in een veel geringer bedrag der absorptie dan met den gewonen weerstand, zooals die uit metingen bij constante stroomsterkte wordt afgeleid, zou overeenkomen. Werkelijk doen dan ook de optische proeven tot een veel grooter bedrag van den weerstand besluiten <sup>1)</sup>.

104. Van het feit, dat vele diëlectrica een, zij het dan ook geringe, absorptie vertoonen en dat wel in verschillende mate voor verschillend gekleurd licht, zou volgens de ionentheorie als volgt reken-schap zijn te geven, in overeenstemming met de meest gangbare opvatting der absorptie. Onder gewone omstandigheden kernen we bij deze lichamen slechts diëlectrische ionen, die bij het trillen steeds naar hun evenwichtspositie worden getrokken door krachten, evenredig aan de grootte der oogenblikkelijke verplaatsingen <sup>2)</sup>. Deze diëlectrische ionen kunnen onder den invloed der genoemde krachten of liever in 't algemeen van al de krachten, die behalve  $\mathcal{E}$ " (zie 95.) op hen werken, misschien zekere eigen trillingen uitvoeren <sup>3)</sup> (dit onderstelt natuurlijk, dat de bewegingsvergelijking van elk ion voor zich niet den eenvoudigen vorm 144) heeft), waarvan de periode van den aard en de grootte dier krachten en van de massa der ionen afhankelijk zou zijn. Het is nu denkbaar, dat in een gegeven diëlectricum op deze wijze eigen

<sup>1)</sup> Het reële deel van  $p$  kan (vgl. 88.) *min of meer* worden beschouwd de waarde van het Ohm'sche geleidingsvermogen aan te geven, en het omgekeerde van dat reële deel den specifiekten weerstand te bepalen.

Nu vinden we uit 81) voor het reële deel van  $p$  (deze  $p$  is daar  $p_1$  genoemd)

$$p_1 = \frac{o^2}{2AV} \sin 2\tau$$

en derhalve

$$\frac{1}{p_1} = \frac{2AV}{o^2} \operatorname{cosec} 2\tau.$$

Stellen we hierin  $A = 5.89 \times 10^{-5}$ ,  $V = 3.10^{10}$ ,  $o = 3.61$ ,  $\tau = 61^\circ 9' 5$ , welke waarden in overeenstemming zijn met waarnemingen, op een nikfelspiegel verricht (vgl. 64.), dan vindt men

$$\frac{1}{p_1} = 3.0 \times 10^5.$$

Voor den gewonen specifiekten weerstand van Nikkel wordt opgegeven (Everett) de waarde  $1.24 \times 10^4$ , zoodat de uit optische waarnemingen volgende waarde ruim 20-maal zoo groot zou zijn als de bij stationaire stroomen aan den dag komende.

<sup>2)</sup> Vgl. Lorentz — Versuch u. s. w., § 46, (55).

<sup>3)</sup> Zulke eigen trillingen zouden het ook kunnen zijn, welke, indien zij door verwarming voldoende intensiteit verkrijgen, lichtstralen van bepaalde kleur uitzenden.

trillingen van een zeker aantal bepaalde perioden, of van perioden, vallende binnen bepaalde grenzen, zouden kunnen voorkomen. Is nu de aankomende lichtbeweging synchroon met een dezer mogelijke eigen trillingen, dan zullen de betrokken ionen gaan medetrillen. Hunne trillingen nemen bijzonder groote amplitudines aan en het wordt mogelijk, dat er nieuwe krachten in het spel komen, die van den aard zijn van wrijvingsweerstand en waardoor een deel van het arbeidsvermogen der aankomende trillingen aan de geordende vibratiën wordt onttrokken. Er zou dan absorptie plaats hebben; het geabsorbeerde arbeidsvermogen zou natuurlijk in warmte moeten worden omgezet, doch omtrent de wijze, waarop dit geschiedt, zijn de voorstellingen thans nog zeer onvolkomen.

---

## § 19. Naschrift.

105. Na de voltooiing van deze verhandeling heeft Prof. Kamerlingh Onnes in de Juli-zitting der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam mededeeling gedaan van de uitkomsten van metingen, door Dr. Zeeman te Leiden op mijn verzoek verricht tot experimenteele contrôle van mijne theoretische beschouwingen over den invloed der loodrechte magnetisatie op de constitutie van het teruggekaatste licht <sup>1)</sup>. Deze metingen <sup>2)</sup>, voor welke bijzonderheden ik moet verwijzen naar het Verslag van genoemde Akademie-zitting, leveren voorloopig een goede bevestiging van de langs theoretischen weg verkregen resultaten, zoowel wat de richting als wat de grootte van het verwachte effect betreft. Toch komt het mij voor, dat een uitvoerig onderzoek volgens een meer gevoelige methode, b. v. naar de door mij in 67. en 68. aangewezen, tot nadere contrôle van de theorie niet ongewenscht zou zijn.

106. Onder het afdrukken van dit stuk werd ik door een vriendelijk schrijven van Prof. R. Reiff in Heilbronn opmerkzaam gemaakt op een verhandeling van zijne hand, verschenen Wied. Ann. 57, p. 281, 1896. In deze verhandelingen en ook in den loop van verdere beschouwingen — naar mij zeer welwillend werd medegedeeld —

---

<sup>1)</sup> Vgl. § 10 hierboven.

<sup>2)</sup> Het zij mij vergund, hier openlijk mijn dank te brengen aan Dr. Zeeman voor de bereidwilligheid, waarmede hij deze onderzoekingen heeft op zich genomen.

aangaande een physische verklaring van de magnetische draaiing van het polarisatievlak komt Prof. Reiff tot het besluit, dat men tot de mathematische uitdrukking, die den grondslag vormt ook van onze theorie der magneto-optische verschijnselen, kan geraken door uit te gaan van het grondbeginsel van Helmholtz' dispersietheorie en dan verder aan de positief en de negatief geladen deelen van het ponderabele molecule een merkbaar verschillenden graad van bewegelijkheid toe te schrijven.

In het licht der boven (§ 17.) nader voor ons doel uitgewerkte ionentheorie valt het dadelijk in het oog, dat dit resultaat van Prof. Reiff inderdaad moest kunnen worden verkregen. Intusschen bestaat er tusschen mijne poging tot verklaring en de zijne dit verschil, dat ik mij omtrent de constitutie der hier ter sprake komende ionen niet heb meenen te moeten uitlaten, terwijl de genoemde natuurkundige bepaaldelijk het oog heeft op soortgelijke deelen der moleculen als bij de electrolyse een rol spelen. In verband met de opmerking in den aanvang van 203. hierboven gemaakt, komt het mij nochtans veilig voor, voorloopig onze ionen nog als iets anders te beschouwen dan de gewone electrolytische ionen.

Groningen, September 1896.





## ERRATA.

Blz. 10, 11, 12 en 13 staat herhaaldelijk: „phasenfront” en „amplitudenfront” —  
moet zijn: „phase-front” en „amplitudo-front”.

„ 41, r. 7 v. o. staat: „*azimuth*” — moet zijn: „*azimuth h*”.

„ 45, r. 9 v. b. „ verg. 91” — „ „ „vergg. 91)”.

---













Over de onbestaanbaarheid  
van diamagnetische stoffen volgens DUHEM,  
en eenige minimum-eigenschappen  
in het magnetisch veld,

DOOR

**Dr. L. H. SIERTSEMA.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE).**

Deel V. N<sup>o</sup>. 4.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1896.





Over de onbestaanbaarheid  
van diamagnetische stoffen volgens DUHEM,  
en eenige minimum-eigenschappen  
in het magnetisch veld,

DOOR

**Dr. L. H. SIERTSEMA.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**).

Deel V. N<sup>o</sup>. 4.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MULLER.  
1896.



# Over de onbestaanbaarheid van diamagnetische stoffen volgens DUHEM, en eenige minimum-eigenschappen in het magnetisch veld.

DOOR

Dr. L. H. SIERTSEMA.

---

## I.

Door toepassing van de theorie van den thermodynamischen potentiaal op een stelsel, bestaande uit permanente magneten en magnetisch induceerbare stoffen, vindt DUHEM <sup>1)</sup>, dat voor stoffen met negatieven magnetisatie-coëfficiënt  $k$  het evenwicht labiel is voor veranderingen van de magnetisatie. Hieruit trekt hij het besluit, dat het bestaan van stoffen met negatieven  $k$  in strijd zou zijn met de wetten van de mechanische warmte-theorie <sup>2)</sup>.

Het komt mij voor, dat deze conclusie niet noodzakelijk uit het betoog van DUHEM volgt. Zij gaat alleen dan door, indien men aan de diamagnetische stoffen de theorie ten grondslag legt, welke door DUHEM wordt ontwikkeld. Zooals nader zal worden aange-toond, komt de opvatting van DUHEM in hoofdzaak overeen met de theorie van POISSON, en het besluit dat men uit de redencering van DUHEM kan afleiden is dus, dat de grondslagen der theorie van POISSON niet vereenigbaar zijn met het bestaan van stoffen met negatieven magnetisatie-coëfficiënt. Houdt men zich echter aan de

---

<sup>1)</sup> DUHEM. Leçons sur l'électricité et le magnétisme II p. 221 en volg. (1892). Zie ook: Trav. et Mém. des Fac. de Lille I, Mém. N° 2 (1889).

<sup>2)</sup> DUHEM. Leçons etc. p. 226.

theorie van MAXWELL, dan vervallen, zooals ons blijken zal, de bezwaren tegen het bestaan van dergelijke stoffen.

Het nauwe verband van de theorie van DUHEM met die van POISSON blijkt wel hieruit, dat men, van de theorie van POISSON uitgaande, dezelfde resultaten kan verkrijgen als DUHEM. Deze afleiding kan dan tevens dienen als een vereenvoudigde vorm van het bewijs van Duhem.

Beschouwen we hiervoor, evenals DUHEM, een stelsel, bestaande uit permanente magneten en voorwerpen van para- of diamagnetische stoffen, omgeven door een magnetisch indifferent medium, en passen we hierop de theorie van POISSON toe. In de eerste plaats kunnen we dan opmerken, dat de thermodynamische potentiaal van zulk een stelsel kan worden gesplitst in twee deelen, waarvan het eene onafhankelijk is van de magnetische krachten, en het andere de potentiële energie voorstelt, welke deze ten gevolge hebben. Daar we alleen veranderingen in den magnetischen toestand beschouwen, zal alleen dit laatste deel veranderen, en we behoeven bij het zoeken naar de variaties dus slechts op dit deel te letten.

We zullen nu overeenkomstig de theorie van POISSON onderstellen, dat in een magneet deeltjes aanwezig zijn, waarin zich gelijke hoeveelheden van de beide soorten magnetische massa's bevinden, en dat deze in een permanenten magneet aan eene vaste plaats zijn gebonden, maar zich in een geïnduceerden magneet kunnen bewegen, zonder van het eene deeltje tot het andere te kunnen overgaan.

De magnetische massa's, welke in verschillende deeltjes liggen, zullen krachten op elkaar uitoefenen volgens de wet van COULOMB. Wat de krachten betreft, welke tusschen de massa's, van een deeltje onderling werken, zoo kunnen we hiervoor van eene iets ruimere opvatting uitgaan, en aannemen dat deze krachten van conservatieven aard zijn, in het midden latende, of er behalve die volgens de wet van COULOMB nog andere, b.v. elastische krachten optreden.

De magnetische kracht in een punt  $P$  is de resultante van de krachten, door alle deeltjes in  $P$  voortgebracht. De potentiële energie van een deeltje  $p$  is op te vatten als de arbeid, welke bij de verplaatsing der magnetische massa's in dit deeltje is verricht ten gevolge van alle krachten welke op deze massa's werken. Zij kan daarom worden gesplitst in twee deelen, waarvan het eene den arbeid voorstelt van de krachten, voortgebracht door de magnetische massa's van alle deeltjes behalve  $p$ , en het andere den arbeid ten gevolge van de krachten, welke *in* het deeltje  $p$  zelf hunnen oorsprong hebben.



Het eerste gedeelte  $W$ , bestaat uit een groot aantal termen, waarin alle combinaties van  $p$  met een ander deeltje  $p'$  eenmaal voorkomen. Zijn  $p$  en  $p'$  van elkaar verwijderd op een afstand  $r$ , welke groot is ten opzichte van de afmetingen der deeltjes, dan kan uit de wet van COULOMB op bekende wijze worden afgeleid, dat hunne bijdrage tot de potentiële energie kan worden voorgesteld door

$$M M' \frac{\partial^2}{\partial h \partial h'} \frac{1}{r}$$

waarin  $M$  en  $M'$  de magnetische momenten voorstellen der beide deeltjes, met de richtingen  $h$  en  $h'$ , en waarbij de differentiatie  $\frac{\partial}{\partial h}$  betrekking heeft op het eene,  $\frac{\partial}{\partial h'}$  op het andere eindpunt van hunne verbindingslijn. Dit stuk hangt dus alleen af van de momenten, en niet van de wijze waarop de magnetische massa's in de deeltjes zijn verdeeld.

Indien de deeltjes  $p$  en  $p'$  dicht bij elkaar liggen, zal dit niet meer doorgaan en zouden we ook de verdeling der magnetische massa's moeten kennen.

Wij zullen echter onderstellen, dat ook in dit geval dezelfde uitdrukking geldig is. Dit zou b.v. het geval zijn, indien we konden aannemen, over de uitgestrektheid van een deeltje de magnetische kracht, dat welke door de andere deeltjes wordt veroorzaakt, constant kan worden gerekend, of indien de deeltjes bollen waren, en de magnetische massa's zoo verdeeld, alsof men twee op elkaar gesuperponeerde bollen had met de ruimte-dichtheden  $+\rho$  en  $-\rho$ , tegen elkaar verschoven over een kleinen afstand. Zonder deze onderstelling zouden we het bedoelde deel der potentiële energie niet door de momenten alleen kunnen uitdrukken en zouden we vervallen in de moeilijkheden, welke in de theorie van POISSON ontstaan bij het in rekening brengen van de werking van twee zeer dicht bij elkaar gelegen deeltjes.

Voor de berekening van het tweede gedeelte van de potentiële energie  $W_2$  zouden we volledig bekend moeten zijn met alle krachten, welke op de magnetische massa's in elk deeltje werken, en met de verdeling dezer massa's. Indien we b.v. de boven aangegeven verdeling in bolvormige deeltjes aannemen, en daarbij onderstellen dat ook hier alleen krachten volgens de wet van COULOMB werken, dan vinden we voor een deeltje:

$$\frac{M^2}{2 R^3}$$

waarin  $M$  zijn moment,  $R$  zijn straal. We zullen aannemen, dat de potentiële energie voor een deeltje steeds wordt bepaald door zijn moment. Indien er voor een zelfde moment verschillende verdeelingen mogelijk zijn, welke verschillende potentiële energie geven, zullen we aannemen, dat steeds die verdeeling aanwezig is, welke met de kleinste waarde der potentiële energie overeenkomt.

Stellen we de bijdrage voor één deeltje voor door  $f(M)$ , dan kunnen we dit tweede gedeelte voorstellen door

$$W_2 = \Sigma f(M),$$

de som te nemen over alle deeltjes  $p$ , en de totale potentiële energie wordt

$$W = W_1 + W_2.$$

Om hieruit evenwichtsvoorwaarden af te leiden, zullen we aan de magnetische massa's in één deeltje  $p$  verplaatsingen geven, ten gevolge waarvan het moment van dit deeltje verandert met den vector

$$\delta M (\delta M_x, \delta M_y, \delta M_z)$$

en de daaruit volgende variatie van  $W$  gelijk nul stellen.

De variatie van  $W_1$ , is gelijk aan den arbeid, die bij deze verplaatsing wordt verricht ten gevolge van de magnetische kracht, welke door de andere deeltjes wordt veroorzaakt. Noemen we deze kracht  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  en zij  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\chi$ , de verplaatsing van eene massa  $m$ , dan kunnen we dezen arbeid voorstellen door

$$\delta W_1 = - [X \Sigma (m \xi) + Y \Sigma (m \eta) + Z \Sigma (m \chi)],$$

de sommen te nemen over alle massa's in het deeltje  $p$ .

Nu is echter

$$\Sigma m \xi = \delta M_x, \quad \Sigma m \eta = \delta M_y, \quad \Sigma m \chi = \delta M_z$$

dus

$$\delta W_1 = - [X \delta M_x + Y \delta M_y + Z \delta M_z].$$

Verder is, daar slechts één term van  $W_2$  verandering ondergaat,

$$\delta W_2 = \frac{df}{dM} \left( \frac{M_x}{M} \delta M_x + \frac{M_y}{M} \delta M_y + \frac{M_z}{M} \delta M_z \right)$$

dus:

$$\begin{aligned} \delta W = & \left( -X + \frac{M_x}{M} \cdot \frac{df}{dM} \right) \delta M_x + \left( -Y + \frac{M_y}{M} \cdot \frac{df}{dM} \right) \delta M_y \\ & + \left( -Z + \frac{M_z}{M} \cdot \frac{df}{dM} \right) \delta M_z. \end{aligned}$$

In geval van evenwicht moet  $\delta W = 0$  zijn voor alle waarden van  $\delta M_x$ ,  $\delta M_y$  en  $\delta M_z$ , en we vinden hieruit voor onze evenwichtsvoorwaarden:

$$\begin{aligned} -X + \frac{M_x}{M} \cdot \frac{df}{dM} &= 0 \\ -Y + \frac{M_y}{M} \cdot \frac{df}{dM} &= 0 \\ -Z + \frac{M_z}{M} \cdot \frac{df}{dM} &= 0 \end{aligned}$$

Stellen we

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{M} \cdot \frac{df}{dM}$$

waarin  $K$  eene nieuwe, eveneens nog onbekende functie van  $M$ , dan worden deze

$$-X + \frac{M_x}{K} = 0, \quad -Y + \frac{M_y}{K} = 0, \quad -Z + \frac{M_z}{K} = 0.$$

We kunnen nu overgaan tot het onderzoek naar de stabiliteit van het evenwicht. Zooals bekend is, zal het evenwicht stabiel zijn, indien  $W$  een minimum, labiel indien  $W$  een maximum is.

De waarde, welke  $W$  verkrijgt indien het moment  $M_1$  van een deeltje  $p_1$  toeneemt met den vector

$$\delta M_1 (\delta M_{1x}, \delta M_{1y}, \delta M_{1z})$$

kan worden voorgesteld door

$$W + \delta W + \delta^2 W,$$

waarin  $\delta W = 0$  in geval van evenwicht, en

$$\begin{aligned} \delta^2 W &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1x}^2} (\delta M_{1x})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1y}^2} (\delta M_{1y})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1z}^2} (\delta M_{1z})^2 \\ &\quad + \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1y} \partial M_{1z}} \delta M_{1y} \delta M_{1z} + \dots \end{aligned}$$

De stabiliteit wordt bepaald door het teeken van  $\delta^2 W$ . Nu is, als  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Z_1$ ,  $K_1$  de waarden van deze grootheden voorstellen voor het deeltje  $p_1$ ,

$$\frac{\partial W}{\partial M_{1x}} = -X_1 + \frac{M_{1x}}{K_1}, \dots$$

volgens het voorgaande, en daar de magnetische kracht  $X_1$   $Y_1$   $Z_1$

veroorzaakt wordt door de magnetische massa's *buiten* het beschouwde deeltje,

$$\frac{\partial X_1}{\partial M_{1x}} = \frac{\partial Y_1}{\partial M_{1x}} = \frac{\partial Y_1}{\partial M_{1y}} = \dots = 0.$$

Verder is

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1x}^2} &= \frac{1}{K_1} + \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{M_{1x}^2}{M_1}, & \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1y} \partial M_{1z}} &= \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{M_{1y} M_{1z}}{M_1} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1y}^2} &= \frac{1}{K_1} + \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{M_{1y}^2}{M_1}, & \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1z} \partial M_{1x}} &= \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{M_{1z} M_{1x}}{M_1} \\ \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1z}^2} &= \frac{1}{K_1} + \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{M_{1z}^2}{M_1}, & \frac{\partial^2 W}{\partial M_{1x} \partial M_{1y}} &= \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{M_{1x} M_{1y}}{M_1} \end{aligned}$$

dus

$$\begin{aligned} \partial^2 W &= \frac{1}{2 K_1} [(\partial M_{1x})^2 + (\partial M_{1y})^2 + (\partial M_{1z})^2] + \\ &+ \frac{1}{2 M_1} \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} (M_{1x} \partial M_{1x} + M_{1y} \partial M_{1y} + M_{1z} \partial M_{1z})^2 \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{K_1} + \frac{d}{dM_1} \frac{1}{K_1} M_1 \cos^2 \varphi_1 \right) (\partial M_1)^2, \end{aligned}$$

waarin  $\varphi_1$  den hoek voorstelt tusschen de vectoren  $M_1$  en  $\partial M_1$ .

Het evenwicht zal dus stabiel zijn, indien in elk punt voldaan is aan de voorwaarde:

$$\frac{1}{K} + \frac{d}{dM} \frac{1}{K} \cdot M \cos^2 \varphi > 0$$

of

$$\frac{1}{K} \sin^2 \varphi + \frac{d}{dM} \frac{M}{K} \cos^2 \varphi > 0.$$

Wij zijn hier tot deze uitkomst gekomen langs een weg, welke geheel analoog is aan dien, welchen DUHEM volgt. Eene nadere beschouwing der op beide wijzen gevonden resultaten leert, dat deze ook geheel identisch zijn.

In plaats van deeltjes met magnetische massa's spreekt DUHEM van volume-elementen. Volgens eene door hem gemaakte en her-



haaldelijk gebruikte onderstelling (p. 164—167) is de verdeeling der magnetische massa's in zulk een element, voor zoover hun invloed naar buiten betreft, equivalent aan die van twee punten waarin deze massa's zijn opgehoopt. Deze onderstelling komt overeen met de onze over de bijdrage, welke twee dicht bij elkaar gelegen deeltjes voor de potentiële energie opleveren.

De twee deelen, waarin DUHEM de potentiële energie splitst, hebben dezelfde beteekenis als de onze. Bij onze afleiding der evenwichtsvoorwaarden is echter de bij DUHEM voorkomende uitvoerige herleiding van de variatie van het eerste deel zeer vereenvoudigd.

De evenwichtsvoorwaarden van DUHEM (p. 179)

$$A = -F(I) \frac{\partial V}{\partial x}, \quad B = -F(I) \frac{\partial V}{\partial y}, \quad C = -F(I) \frac{\partial V}{\partial z}$$

waarin we, ter voorkoming van verwarring, de  $M$  van DUHEM hebben vervangen door  $I$ , komen met de onze overeen. Want ten eersten is wegens hunne beteekenis

$$-\frac{\partial V}{\partial x} = X, \quad -\frac{\partial V}{\partial y} = Y, \quad -\frac{\partial V}{\partial z} = Z$$

en dan hebben we verder, zooals gemakkelijk is in te zien

$$\begin{aligned} M &= I dv, \\ M_x &= A dv, \quad M_y = B dv, \quad M_z = C dv, \\ f(M) &= \mathfrak{F}(I) dv. \end{aligned}$$

Tusschen de functie

$$F(I) = \frac{I}{dF \over dI}$$

welke DUHEM invoert ter vereenvoudiging van zijne evenwichtsvergelijkingen, en onze functie  $K$  bestaat de betrekking

$$K = F dv.$$

Hiermede vinden we onze evenwichtsvoorwaarden terug.

De tweede variatie  $\delta^2 W$  wordt door DUHEM afgeleid in de onderstelling, dat in *alle* elementen aan  $I$  eene variatie  $\delta I$  ( $\delta A$ ,  $\delta B$ ,  $\delta C$ ) wordt gegeven. Hij vindt dan (p. 195), daar onze  $\delta^2 W$  overeenkomt met  $\frac{1}{2} \delta^2 \mathfrak{F}$  van DUHEM

$$\begin{aligned} \delta^2 W = & \frac{\delta t^2}{16\pi} \int \Pi \Omega \, du + \frac{\delta t^2}{16\pi} \int \Pi \Omega \, dv + \\ & + \frac{1}{2} \delta t^2 \int \left\{ \frac{a^2 + b^2 + c^2}{F(I)} - \frac{I \frac{dF}{dI}}{[F(I)]^2} m^2 \right\} dv \end{aligned}$$

waarbij

$$\delta A = a \delta t, \quad \delta B = b \delta t, \quad \delta C = c \delta t, \quad m = \frac{Aa + Bb + Cc}{I}.$$

Indien men de afleiding van deze uitdrukking bij DUHEM na-gaat, ziet men dat de beide eerste termen ook zijn voor te stellen als sommen van een groot aantal termen van den vorm

$$\delta^2 \frac{1}{\delta x_i \delta y_k} \frac{r_{ik}}{\delta x_i \delta y_k} dv_i dv_k \text{ waarin } i \text{ en } k \text{ steeds ongelijk zijn.}$$

Indien we dus overgaan tot het door ons behandelde geval, waarbij het magnetisch moment slechts in een deeltje wordt veranderd, welk geval is te beschouwen als een bijzonder geval van dat van DUHEM, dan vervallen de beide bovengenoemde eerste termen, en  $\delta^2 W$  gaat over in:

$$\begin{aligned} \delta^2 W = & \left[ \frac{1}{2} \frac{(\delta A)^2 + (\delta B)^2 + (\delta C)^2}{F(I)} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \frac{I \frac{dF}{dI}}{F^2} \frac{(A \delta A + B \delta B + C \delta C)^2}{I^2} \right] dv. \end{aligned}$$

Substitueeren we hierin onze grootheden  $\delta M_x$ ,  $\delta M_y$ , enz., dan vinden we onze  $\delta^2 W$  weer terug.

Uit dit alles blijkt duidelijk dat de theorie van DUHEM geheel overeenkomt met die van POISSON, onder toevoeging van de bovengenoemde onderstelling over de onderlinge werking tusschen twee dicht bij elkaar gelegen deeltjes.

Ons blijft nu nog over de beteekenis te onderzoeken van de gevonden voorwaarde

$$\frac{1}{K} + M \frac{d \frac{1}{K}}{dM} \cos^2 \varphi > 0.$$

Hiervoor moeten we eerst die van de functie  $K$  nagaan.

DUHEM noemt  $V$  de magnetische potentiaalfunctie en  $-\frac{\partial V}{\partial x}$ ,  $-\frac{\partial V}{\partial y}$ ,  $-\frac{\partial V}{\partial z}$  de componenten der magnetische kracht. De zoo bepaalde grootheden komen dan echter niet overeen met die, welke in de theorie van MAXWELL zoo worden genoemd. De magnetische kracht

wordt daarin gedefinieerd als de kracht welke zou werken op eene eenheidsmassa in eene lange, dunne cilindrische holte, terwijl overigens de magnetisatie op eene doorlopende wijze over den magneet is verdeeld. Hier, daarentegen, stelt  $(X, Y, Z)$  de kracht voor, welke eene eenheidsmassa in een punt  $P$  zou ondervinden, indien het deeltje waarin dit punt ligt, weggenomen was, en verder de magnetische massa's over van elkaar gescheiden deeltjes verdeeld zijn. Het is duidelijk, dat deze beide grootheden niet gelijk zullen zijn.

Om hun verband op te sporen zullen we dus onzen magneet beschouwen eenmaal met afzonderlijke deeltjes, waarin magnetische massa's, en dan  $X$  vormen voor een bepaald punt  $P$ , en daarna ons eene doorlopende verdeling aanwezig denken van de daarmee overeenkomende magnetisatie  $I$ , en de krachtcomponent  $\alpha$  vormen volgens de theorie van MAXWELL. We denken ons verder om  $P$  een bol aangebracht met een straal, welke klein genoeg is om binnen den bol  $M$  en  $I$  als constant te beschouwen, en groot genoeg om nog een groot aantal deeltjes te bevatten. De functies  $X$  en  $\alpha$  zijn dan gelijk te stellen aan

$$X = X_e + X_i, \quad \alpha = \alpha_e + \alpha_i,$$

waarin de eerste termen der beide tweede leden afhangen van de deelen van den magneet buiten den bol, de andere van die daarbinnen.

Nu kunnen we gemakkelijk inzien, dat

$$X_e = \alpha_e$$

want eene uitspreiding van de magnetische massa's in een deeltje  $p'$ , dat ver van  $P$  is verwijderd, over het geheele volume-element  $dv'$  waarin  $p'$  zich bevindt, zonder verandering van het magnetisch moment, kan op de waarde van  $X_e$  geen invloed hebben.

Voor  $X_i$  hebben we:

$$\begin{aligned} X_i &= \frac{\partial}{\partial x} \sum \left( M_{x'} \frac{\partial}{\partial x'} \frac{1}{r} + M_{y'} \frac{\partial}{\partial y'} \frac{1}{r} + M_{z'} \frac{\partial}{\partial z'} \frac{1}{r} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \sum \left( -M_{x'} \frac{x' - x}{r^3} - M_{y'} \frac{y' - y}{r^3} - M_{z'} \frac{z' - z}{r^3} \right) \\ &= \sum \left[ M_{x'} \left( \frac{1}{r^3} - 3 \frac{(x' - x)^2}{r^5} \right) - 3 M_{y'} \frac{(x' - x)(y' - y)}{r^5} - \right. \\ &\quad \left. - 3 M_{z'} \frac{(x' - x)(z' - z)}{r^5} \right] \\ &= M_{x'} \sum \left( \frac{1}{r^3} - 3 \frac{(x' - x)^2}{r^5} \right) - 3 M_{y'} \sum \frac{(x' - x)(y' - y)}{r^5} - \\ &\quad - 3 M_{z'} \sum \frac{(x' - x)(z' - z)}{r^5}, \end{aligned}$$

de sommen te nemen over alle deeltjes binnen den bol.

In geval de deeltjes in den magneet op eene regelmatige wijze zijn gerangschikt, is om symmetrieredenen

$$\begin{aligned} \sum \left( \frac{1}{r^3} - 3 \frac{(x'-x)^2}{r^5} \right) &= \sum \left( \frac{1}{r^3} - 3 \frac{(y'-y)^2}{r^5} \right) = \\ &= \sum \left( \frac{1}{r^3} - 3 \frac{(z'-z)^2}{r^5} \right). \end{aligned}$$

Deze grootheden zijn dus ook gelijk aan een derde deel van hun som, dus gelijk aan nul. De sommen

$$\sum \frac{(x'-x)(y'-y)}{r^5}, \quad \sum \frac{(x'-x)(z'-z)}{r^5}$$

zijn eveneens nul om symmetrieredenen, dus hebben wij in geval van eene regelmatige rangschikking der deeltjes

$$X_i = 0.$$

De grootheid  $\alpha_i$  is gelijk aan den component der magnetische kracht in den uniform gemagnetiseerden bol. Op bekende wijze vinden we hiervoor  $-\frac{4}{3}\pi A$ , zoodat we ten slotte vinden

$$\alpha = X - \frac{4}{3}\pi A$$

Evenzoo vinden we

$$\beta = Y - \frac{4}{3}\pi B$$

$$\gamma = Z - \frac{4}{3}\pi C$$

Substitueeren we deze grootheden  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  in onze evenwichtsvergelijkingen, dan vinden we hiervoor

$$-\alpha - \frac{4}{3}\pi A + \frac{A dv}{K} = 0$$

$$-\beta - \frac{4}{3}\pi B + \frac{B dv}{K} = 0$$

$$-\gamma - \frac{4}{3}\pi C + \frac{C dv}{K} = 0$$

De magnetisatiecoëfficiënt  $k$  wordt in de theorie van MAXWELL bepaald als de verhouding van magnetisatie en magnetische kracht. Uit het bovenstaande volgt voor het verband tusschen  $k$  en  $K$

$$\frac{1}{k} = \frac{dv}{K} - \frac{4}{3}\pi$$

en onze stabiliteitsvoorwaarde wordt, in deze nieuwe grootheid uitgedrukt,

$$\left( \frac{1}{k} + \frac{4}{3}\pi \right) + \frac{d}{dI} \frac{k}{I} \cos^2 \varphi > 0.$$



of, indien we de magnetische kracht  $H$  van MAXWELL willen invoeren:

$$\frac{H}{I} \sin^2 \varphi + \frac{dH}{dI} \cos^2 \varphi > -\frac{4}{3} \pi$$

voor alle waarden van  $\varphi$ .

Bij paramagnetische stoffen is  $\frac{H}{I}$  positief, en volgens de ervaring ook  $\frac{dH}{dI}$ , zoodat hierbij geene labiele toestanden kunnen voorkomen.

Bij diamagnetische stoffen is daarentegen deze voorwaarde nooit vervuld, want de functie  $k$  is daarbij negatief, en in absolute waarde bij alle bekende stoffen steeds kleiner dan  $\frac{3}{4\pi}$ , dus is  $\frac{1}{k} = \frac{H}{I}$  steeds negatief en in absolute waarde grooter dan  $\frac{4}{3} \pi$ . Het evenwicht zal hier dus steeds labiel zijn voor veranderingen van  $I$  waarvoor  $\varphi = 90^\circ$ , welke dus bestaan in eene draaiing van  $I$ .

We komen hier dus tot het resultaat, dat de stoffen met negatieven magnetisatiecoëfficiënt in labiel evenwicht verkeeren. We kunnen dit ook onmiddellijk inzien, als we er op letten, dat de verdeeling der magnetische massa's in een deeltje hierbij eene zoodanige is, dat de uitwendige krachten zullen trachten deze massa-verdeeling in zijn geheel rond te draaien.

Het is echter ook duidelijk, dat we alleen dan deze uitkomst kunnen verkrijgen, indien we uitgaan van de theorie van POISSON of de daarmee overeenkomstige van DUHEM. Houden we ons aan de theorie van MAXWELL, dan mogen we niet in één deeltje  $dv_1$  van den geïnduceerden magneet aan de magnetisatie  $I_1$  eene verandering  $\delta I_1$  geven, zonder iets aan de permanente magneten te veranderen, want in deze theorie, ten minste in den specialen, door MAXWELL zelf gegeven vorm, treedt de betrekking  $I = k H$  op als eene verbindingsvergelijking, en door alleen  $I_1$  te veranderen zonder dit ook met  $H_1$  te doen, zou niet meer aan deze betrekking zijn voldaan.

Ook indien men DUHEM navolgt bij zijne afleiding van  $\delta^2 W$ , en variaties geeft aan  $I$  gelijktijdig in *alle* elementen van den geïnduceerden magneet, zonder die grootheid in de permanente magneten te veranderen, handelt men in strijd met de theorie van MAXWELL. Wel verandert dan ook tevens de magnetische kracht  $H$  in elk punt, maar we kunnen aantoonen, dat de variaties van  $I$  niet zoo kunnen worden gekozen, dat overal aan de betrekking  $I = k H$  voldaan blijft.

Onderstellen we namelijk eens, dat we een stel van zoodanige variaties hadden, dus dat in elk punt van een geïnduceerden magneet gegeven was een vector

$$\delta I (\delta A, \delta B, \delta C),$$

welke in elk punt eene verandering van  $H$  meebrengt, voor te stellen door

$$\delta H (\delta \alpha, \delta \beta, \delta \gamma)$$

en dat door toevoeging van deze vectoren nog steeds voldaan blijft aan

$$I = k H.$$

We zullen doen zien, dat  $\delta I$  en  $\delta H$  overal nul moeten zijn. Hiervoor ontbinden we  $\delta I$  in elk punt in twee andere vectoren

$$\delta I_1 (\delta A_1, \delta B_1, \delta C_1) \quad \text{en} \quad \delta I_2 (\delta A_2, \delta B_2, \delta C_2)$$

waarvan  $\delta I_1$  gelijk gericht is met  $I$ , en  $\delta I_2$  daar loodrecht op staat. We zullen dan  $\delta H$  ook kunnen splitsen in een deel  $\delta H_1 (\delta \alpha_1, \delta \beta_1, \delta \gamma_1)$  dat ontstaat indien we eerst de variatie  $\delta I_1$  alleen aanbrengen, en een tweede deel  $\delta H_2 (\delta \alpha_2, \delta \beta_2, \delta \gamma_2)$  ten gevolge van de variatie  $\delta I_2$ . Aangezien nu  $k$  afhangt van  $I$ , zal  $k$  alleen veranderen, indien de grootte van  $I$  verandert, wat het geval is bij het aanbrengen van de variatie  $\delta I_1$ . In dit geval is

$$\begin{aligned} \delta \alpha_1 &= \frac{\delta A_1}{k} + A \frac{d \frac{1}{k}}{d I} \delta I_1 = \delta A_1 \left( \frac{1}{k} + I \frac{d \frac{1}{k}}{d I} \right) \\ \delta \beta_1 &= \delta B_1 \left( \frac{1}{k} + I \frac{d \frac{1}{k}}{d I} \right) \\ \delta \gamma_1 &= \delta C_1 \left( \frac{1}{k} + I \frac{d \frac{1}{k}}{d I} \right). \end{aligned}$$

Stellen we

$$\frac{1}{k} + I \frac{d \frac{1}{k}}{d I} = \frac{1}{k'},$$

dan worden deze vergelijkingen

$$\delta A_1 = k' \delta \alpha_1, \quad \delta B_1 = k' \delta \beta_1, \quad \delta C_1 = k' \delta \gamma_1.$$

Buiten den geïnduceerden magneet zij  $\delta I$  overal nul.

De verdeling van de vectoren  $\delta I_1$  en  $\delta H_1$  zou dezelfde zijn als die van eene magnetisatie  $i$  en eene magnetische kracht  $h$ , welke

in den geïnduceerden magneet en daar buiten zouden kunnen optreden, indien deze bestond uit eene stof met den magnetisatie-coëfficiënt  $k'$ , en er geene permanente magneten of electriche stroomen aanwezig waren. In dit geval moeten echter  $i$  en  $h$  overal nul zijn. Dit blijkt indien we opmerken, dat wegens de afwezigheid van electriche stroomen  $h$  een potentiaal moet hebben, welke we  $\varphi$  zullen noemen, en indien we de magnetische inductie ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) invoeren, welke samengaat met  $i$  en  $h$ . Beschouwen we dan den integraal

$$\int \varphi \left( \frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \right) dv,$$

uitgestrekt over de geheele ruimte, dan volgt uit eene bekende eigenschap van de magnetische inductie, dat deze integraal gelijk nul is. Daar op oneindigen afstand  $\varphi$  en ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) nul zijn, volgt hieruit door partiëel integreeren

$$\int \left( a \frac{\partial \varphi}{\partial x} + b \frac{\partial \varphi}{\partial y} + c \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dv = 0$$

en verder

$$\int \mu' \left[ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right] dv = 0,$$

waarin

$$\mu' = 1 + 4 \pi k'.$$

Indien we aannemen dat deze grootheid  $\mu'$  steeds positief is, dan volgt hieruit, dat  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$  en  $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$  overal nul zijn, en dus ook  $h$  en  $i$ .

De voorwaarde  $\mu' > 0$  gaat samen met

$$k' > -\frac{1}{4 \pi}$$

of

$$\frac{d I}{d \frac{1}{k}} > -\frac{1}{4 \pi}.$$

Evenzoo kunnen we met  $\delta I_2$  handelen. Hiervoor moeten we hebben

$$\delta \alpha_2 = \frac{1}{k} \delta A_2$$

$$\delta \beta_2 = \frac{1}{k} \delta B_2$$

$$\delta \gamma_2 = \frac{1}{k} \delta C_2,$$

daar  $k$  bij deze variatie geene verandering ondergaat. We bewijzen verder op dezelfde wijze als boven, dat ook deze variaties overal nul moeten zijn, indien slechts voldaan is aan de betrekking

$$k > -\frac{1}{4\pi}.$$

De ervaring leert, dat aan beide voorwaarden voor para- en diamagnetische stoffen steeds is voldaan.

In de theorie van MAXWELL is het dus niet mogelijk aan de magnetisatie van den geïnduceerden magneet veranderingen te geven, wanneer die van den permanenten magneet constant wordt gehouden. De vraag naar de stabiliteit van het evenwicht voor zulke veranderingen vervalt dus met het aannemen van deze theorie, en daarmee ook het bezwaar tegen de bestaanbaarheid van stoffen met negatieven magnetisatie-coëfficiënt.

## II.

We kunnen ons nu de vraag voorleggen, of het ook mogelijk is om, uitgaande van de theorie van MAXWELL, minimum-eigenschappen van de een of andere grootheid op te sporen voor kleine veranderingen van de daarin voorkomende magnetische grootheden. Hiervoor moeten we in de eerste plaats nagaan, door welke grootheden de magnetische toestand wordt bepaald, en op welke wijze wij veranderingen aan deze grootheden kunnen geven.

Denken we ons een stelsel, bestaande uit permanente magneten, geïnduceerde magneten en elektrische stroomen. Gegeven zij in elk punt de stroomdichtheid  $C$ , en in de permanente magneten de magnetisatie  $I$ . Door deze gegevens wordt in elk punt de magnetische kracht  $H(\alpha, \beta, \gamma)$  bepaald, voldoende aan de betrekking

$$\text{Rot } H = C$$

en de daarmee samenhangende conditie dat aan grensvlakken de tangentielle component  $H_t$  doorlopend moet zijn. Verder hebben we in elk punt de magnetische inductie  $B(a, b, c)$ , welke aan  $H$  gebonden is door de betrekkingen:

$$B = \mu H$$

in de geïnduceerde magneten, waarbij we  $\mu$  voorloopig constant zullen onderstellen,

$$B = H + 4\pi I$$

in de permanente magneten, en

$$B = H$$

in alle andere punten.



Deze grootheid  $B$  voldoet aan de betrekking

$$\text{Div } B = 0,$$

waarmee samengaat, dat de normale component  $B_n$  doorlopend is aan grensvlakken.

Deze betrekkingen zijn voldoende om de grootheden  $H$  en  $B$  in elk punt te bepalen. Indien men nog een tweede stel waarden  $B'$  en  $H'$  mogelijk onderstelt, zal men voor het verschil  $b = B' - B$ ,  $h = H' - H$ , op dezelfde wijze als boven voor  $i$  en  $h$ , kunnen aantoonen, dat ze noodzakelijk overal nul moeten zijn.

Het is dus niet mogelijk aan een dezer grootheden veranderingen te geven, wanneer de gegeven grootheden  $C$  en  $I$  onveranderd blijven. Indien men minimum-eigenschappen wil zoeken, waarvoor men dergelijke veranderingen noodig heeft, moet men deze dus mogelijk maken, door een of meer van de betrekkingen, waaraan  $H$  en  $B$  moeten voldoen, weg te laten. We zullen nu onder  $H_0$  en  $B_0$  die grootheden verstaan, welke aan alle betrekkingen voldoen, en dus volkomen bepaald zijn, terwijl voor  $H$  en  $B$  een of meer nader aan te geven betrekkingen zullen worden weggelaten. We hebben dus:

$$\left. \begin{aligned} \text{Rot } H_0 &= 4 \pi C \\ H_{0t} &= \text{doorlopend} \end{aligned} \right\} (a).$$

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= H_0 + 4 \pi I \text{ in permanente magneten } (b). \\ B_0 &= \mu H_0 \text{ in geïnduceerde magneten } \\ B_0 &= H_0 \text{ in andere punten} \end{aligned} \right\} (c).$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Div } B_0 &= 0 \\ B_{0n} &= \text{doorlopend} \end{aligned} \right\} (d).$$

We zullen nu het weglaten van een der betrekkingen (a) of (b) aan een nader onderzoek onderwerpen.

Onderstellen we ten eerste, dat  $H$  niet meer voldoet aan (a). Dit wil zeggen, dat  $\text{Rot } H$  nu niet meer gelijk is aan  $4 \pi C$ , maar aan eene andere grootheid  $4 \pi C'$ . De waarden van  $C'$  in elk punt kunnen samen weer eene verdeling van stroomdichtheden voorstellen, daar zij steeds voldoen aan

$$\text{Div } C' = 0.$$

Het stel waarden van  $H$  en  $B$ , dat we op deze wijze verkrijgen, zal dus zijn een stel grootheden, dat overeen komt met dezelfde verdeling van de permanente magneten als het stelsel ( $H_0$ ,  $B_0$ ), maar met eene andere stroomverdeling.

Onderstellen we verder, dat (b) wordt weggelaten. Voor een stel

waarden, dat alleen aan (a), (c) en (d) voldoet, hebben we voor punten van den permanenten magneet

$$B = H + 4 \pi I',$$

waarin  $I'$  verschilt van  $I$ . De verdeeling der grootheden  $B$  en  $H$ , welke we in dit geval hebben, komt dus overeen met dezelfde stroomverdeeling als  $(H_0, B_0)$ , maar met eene andere verdeeling van het permanente magnetisme.

Voor deze veranderingen vinden we nu minimum-eigenschappen bij de grootheid

$$U = \int \mu H^2 dv,$$

te integreeren over de geheele ruimte, waarbij  $\mu$  alleen in de geïnduceerde magneten van 1 verschilt.

Deze functie hangt samen met de boven behandelde grootheid  $W$ , welke door DUHEM is afgeleid voor de potentieele energie van een stelsel, waarin geene elektrische stroomen voorkomen. Dit blijkt, indien we aan  $W$  een anderen vorm geven. Gaan we uit van den door DUHEM afgeleiden vorm

$$W = \frac{1}{2} \int \left( A \frac{\partial V}{\partial x} + B \frac{\partial V}{\partial y} + C \frac{\partial V}{\partial z} \right) dv + \int \mathfrak{F}(I) dv.$$

Vooreerst hebben we voor het eerste deel

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int \left( A \frac{\partial V}{\partial x} + B \frac{\partial V}{\partial y} + C \frac{\partial V}{\partial z} \right) dv &= \frac{1}{2} \int \left\{ A \left( -\alpha - \frac{4}{3} \pi A \right) + \dots \right\} dv = \\ &= -\frac{1}{2} \int I H dv - \frac{2}{3} \pi \int I^2 dv = \frac{1}{8 \pi} \int H^2 dv - \frac{2}{3} \pi \int I^2 dv \quad ^1). \end{aligned}$$

De integralen moeten hierin worden genomen over de geheele ruimte. We vonden verder voor een punt van den geïnduceerden magneet (zie p. 9 en p. 12)

$$\frac{d \mathfrak{F}}{d I} = \frac{I}{F(I)} = \frac{I dv}{K} = I \left( \frac{1}{k} + \frac{4}{3} \pi \right),$$

dus, daar  $k = \frac{\mu - 1}{4 \pi}$  hier constant ondersteld wordt:

$$\mathfrak{F}(I) = \frac{I^2}{2k} + \frac{2}{3} \pi I^2.$$

<sup>1)</sup> Voor deze herleiding zie b. v. MAXWELL, Treatise II 2de dr. p. 249.

Hierdoor wordt het tweede deel van  $W$

$$\int \mathfrak{F}(I) dv = \int_p \mathfrak{F}(I) dv + \int_i \frac{I^2}{2k} dv + \int_i \frac{2}{3} \pi I^2 dv,$$

waarin de eerste integraal van het tweede lid moet worden genomen over alle elementen van de permanente magneten, de tweede en derde over die van de geïnduceerde magneten. Indien we de integralen, welke op de permanente magneten betrekking hebben, weglaten, vinden we

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{8\pi} \int H^2 dv + \frac{1}{2} \int_i \frac{I^2}{k} dv \\ &= \frac{1}{8\pi} \int H^2 dv + \frac{1}{2} \int k H^2 dv \\ &= \frac{1}{8\pi} \int \mu H^2 dv, \end{aligned}$$

te integreeren over de geheele ruimte, waarbij overal buiten de geïnduceerde magneten  $\mu = 1$  moet worden gesteld.

Voor de grootheid

$$8\pi W = U = \int \mu H^2 dv,$$

toegepast op ons stelsel met permanente magneten en elektrische stroomen, kunnen we minimum-eigenschappen afleiden.

Stellen we  $H = H_o + H_1$ ,  $B = B_o + B_1$ ,

dan is

$$\begin{aligned} U = \int \mu (H_o + H_1)^2 dv &= \int \mu H_o^2 dv + 2 \int \mu H_o H_1 dv + \\ &+ \int \mu H_1^2 dv. \end{aligned}$$

Hierin is de laatste term steeds positief. Indien we dus gevallen opzoeken, waarin

$$\int \mu H_o H_1 dv = 0$$

is, dan zal  $U$  een minimum zijn voor  $H = H_o$ .

Onderstellen we nu in de eerste plaats, dat  $H$  en  $B$  voldoen aan alle betrekkingen behalve (a), dan vinden we voor  $H_1$  en  $B_1$

$$\left. \begin{aligned} B_1 &= \mu H_1 \text{ in geïnduc. magn.} \\ B_1 &= H_1 \text{ in alle andere punten,} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \text{Div } B_1 &= 0 \\ B_{1u} &\text{ doorlopend} \end{aligned}$$

In dit geval is de vector  $B_1 = \mu H_1$  solenoïdaal verdeeld, en

we kunnen de geheele ruimte gevuld denken met gesloten buizen, waarvan de richting samenvalt met die van  $B_1$ , en de doorsnee omgekeerd evenredig is aan  $B_1$ . Nemen we voor onze volume-elementen stukjes van deze buizen, van de lengte  $dl$ , en de doorsnee  $\omega$ , dan is

$$\int \mu H_o H_1 dv = \int H_o B_1 \omega dl = \Sigma B_1 \omega \int H_o dl$$

de integraal van het laatste lid te nemen over eene buis, de som over alle buizen. Deze grootheid zal nul zijn, indien steeds

$$\int H_o dl = 0,$$

genomen over een geslotene lijn. Dit komt overeen met

$$\text{Rot } H_o = 0,$$

hetgeen wijst op de afwezigheid van electrische stroomen. Hieruit volgt dat, in geval er alleen permanente magneten aanwezig zijn, de grootheid  $W$  steeds zal toenemen, indien we verdeelingen van  $H$  en  $B$  toelaten, welke zouden optreden door de aanwezigheid van electrische stroomen.

Onderstellen we in de tweede plaats, dat door  $H$  en  $B$  aan alle betrekkingen voldaan wordt, behalve aan (b), dus dat we hebben

$$\text{Rot } H = 4 \pi C,$$

dan volgt hieruit

$$\text{Rot } H_1 = 0.$$

We kunnen nu de componenten van  $H_1$  beschouwen als de afgeleiden van een potentiaal, en alle punten van gelijken potentiaal door een oppervlak vereenigen. We kunnen zoo een stelsel van niveau-oppervlakken verkrijgen, waarvan de normaal steeds de richting heeft van  $H_1$  en de afstand omgekeerd evenredig is met  $H_1$ . Nemen we nu als volume-elementen gedeelten van de ruimten tusschen twee niveau-oppervlakken, van de doorsnede  $\sigma$  en de dikte  $\varepsilon$ , dan is

$$\int \mu H_o H_1 dv = \int \mu H_o H_1 \varepsilon d\sigma = \Sigma H_1 \varepsilon \int \mu H_o d\sigma$$

de integraal van het laatste lid te nemen over een niveau-oppervlak, de som over al deze vlakken. Deze grootheid zal nul zijn als

$$\int \mu H_o d\sigma = 0$$

over een gesloten oppervlak. Dit gaat samen met

$$\text{Div } (\mu H_o) = 0.$$



Daar deze eigenschap toekomt aan  $B_o$ , en  $\mu H_o$  alleen in de permanente magneten van  $B_o$  verschilt, zal hieraan steeds voldaan zijn, indien er geene permanente magneten aanwezig zijn.

Hieruit blijkt dus dat, ingeval er alleen electrische stroomen aanwezig zijn, de grootheid  $U$  steeds zal toenemen, indien de verdeling van  $H$  en  $B$  zoo wordt gewijzigd, als dit door het toevoegen van permanente magneten zou geschieden.

Indien we  $\mu$  niet constant onderstellen, maar eene functie van  $H$ , dan gaat het boven gevondene in geen van beide gevallen door.

Nemen we b. v. het eerste geval. Indien  $U$  hier ook nu een minimum was, zou  $\delta U = 0$  moeten zijn, indien we aan  $H_o$  en  $B_o$  aangroeiingen  $\delta H_o$  en  $\delta B_o$  geven, welke voldoen aan:

$$\begin{aligned} \text{Rot } (\delta H_o) &\leq 0, \\ \delta B_o &= \delta (\mu H_o) \text{ in geïnduc. magn. } \} \quad \text{Div } (\delta B_o) = 0 \} \\ \delta B_o &= \delta H_o \text{ in alle andere punten, } \} \quad (\delta B_o)_n = \text{doorl.} \} \end{aligned}$$

In dit geval is:

$$\begin{aligned} \delta U &= \int \delta (\mu H_o^2) dv \\ &= \int \delta \frac{\mu^2 H_o^2}{\mu} dv \\ &= 2 \int H_o \delta (\mu H_o) dv - \int H_o^2 \frac{d\mu}{dH_o} \delta H_o dv \\ &= 2 \int H_o \delta B_o dv - \int H_o^2 \frac{d\mu}{dH_o} \delta H_o dv. \end{aligned}$$

Volgens het boven behandelde is de eerste integraal nul. De tweede is het echter in 't algemeen niet, dus is ook

$$\delta U \leq 0$$

en  $U$  geen minimum.

De bovenstaande beschouwingen gaan ook door, indien de permanente magneten bestaan uit eene stof, welke tevens vatbaar is voor magnetische inductie. In dit geval kunnen we de magnetisatie in deze stof splitsen in een deel  $I$  dat permanent is, en een veranderlijk deel  $kH$ , en in plaats van de vergelijking (b) komt dan

$$B_o = \mu H_o + 4\pi I.$$

Evenzoo mogen de magneten door de electrische stroomen doorlopen worden.

De hier gevonden resultaten komen ook voor den dag, indien we opmerken, dat we  $U$  in twee deelen kunnen splitsen. We hebben namelijk voor de magnetische kracht  $H$  in elk punt

$$H = H_p + H_s,$$

waarin  $H_p$  het deel van de magnetische kracht, dat er zou zijn indien de stroomen niet aanwezig waren, en  $H_s$  het deel, dat zou overblijven, indien de permanente magneten ontbraken. Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} U &= \int \mu H^2 dv \\ &= \int \mu (H_p + H_s)^2 dv \\ &= \int \mu H_p^2 dv + \int \mu H_s^2 dv + 2 \int \mu H_p H_s dv. \end{aligned}$$

Dat de laatste integraal nul is, volgt reeds uit het bovenstaande. We kunnen dit ook onmiddellijk inzien, indien we  $\varphi$  de potentiaal van  $H_p$  noemen, en

$$\mu H_s = B_s(a_s, b_s, c_s)$$

stellen. We hebben dan:

$$\begin{aligned} \int \mu H_p H_s dv &= - \int (a_s \frac{\partial \varphi}{\partial x} + b_s \frac{\partial \varphi}{\partial y} + c_s \frac{\partial \varphi}{\partial z}) dv \\ &= \int \varphi \left( \frac{\partial a_s}{\partial x} + \frac{\partial b_s}{\partial y} + \frac{\partial c_s}{\partial z} \right) dv = 0, \end{aligned}$$

dus

$$U = \int \mu H_p^2 dv + \int \mu H_s^2 dv.$$

Daar geen van beide deelen ooit negatief kan zijn, volgen hieruit de beide gevonden minimum-eigenschappen.

Uit dezen vorm van onze functie  $U$  blijkt ook zijne beteekenis in de theorie van MAXWELL. We vinden namelijk

$$\frac{1}{8\pi} U = W = \frac{1}{8\pi} \int \mu H_s^2 dv + \frac{1}{8\pi} \int \mu H_p^2 dv$$

Hierin stelt de eerste term van het laatste lid de energie voor, welke er in het veld aanwezig zou zijn, indien er alleen stroomen, geene permanente magneten aanwezig waren. De tweede term daarentegen bevat alleen grootheden, welke van de permanente magneten afhangen, en is gelijk aan den arbeid, welke men verrichten moet, indien men de magneten van af een oneindigen afstand brengt op de plaats, welke ze nu in het stelsel innemen, in geval de elektrische stroomen er uit zijn verwijderd. Voor dezen arbeid vindt men namelijk  $-\frac{1}{2} \int_p H_p I dv$ , de integratie uitgestrekt over

de permanente magneten. Nu is echter, bij afwezigheid van elektrische stroomen

$$\frac{1}{8\pi} \int B_p H_p dv = 0$$

of

$$\frac{1}{8\pi} \int \mu H_p^2 dv + \frac{1}{2} \int_p I H_p dv = 0,$$

dus

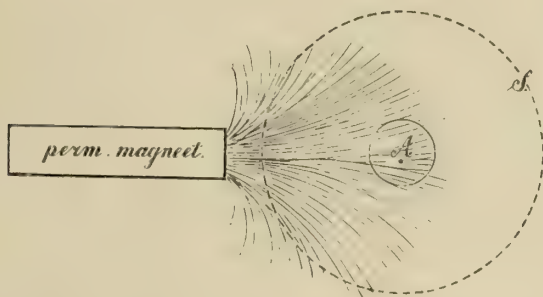
$$\frac{1}{8\pi} \int \mu H_p^2 dv = -\frac{1}{2} \int_p I H_p dv.$$

Het tweede deel van  $W$  stelt dus voor de potentiële energie van de permanente magneten. Daar nu het gelijktijdig aanwezig zijn van stroomen en permanente magneten geene nieuwe termen in de energie oplevert, kan men  $\frac{1}{8\pi} U = W$  opvatten als de totale energie, welke samengaat met de aanwezigheid van de stroomen en de permanente magneten.

We kunnen uit deze eigenschappen eenige gevolgtrekkingen maken. Zoo vinden we onmiddellijk eenige bekende bijzonderheden over de wijziging, welke een voorwerp, dat door inductie magnetisch wordt, teweeg brengt in den loop der buizen van magnetische inductie.

Zij b.v. dit veld voortgebracht door permanente magneten, en plaatsen we nu ergens in dit veld een klein diamagnetisch voorwerp. Onderstellen we nu eerst, dat de buizen van magnetische inductie onveranderd blijven, terwijl  $H$  zoo wordt gewijzigd dat overal voldaan is aan de condities (b), (c) en (d). We hebben dan eene van den evenwichtsstand afwijkende verdeling van  $B$  en  $H$ . Omringen we ons

diamagnetisch voorwerp  $A$  nu met een gesloten oppervlak  $S$  van zoodanigen omvang, dat de verandering, welke het voorwerp in het veld aanbrengt, daar buiten onmerkbaar is. Indien we nu inductiebuizen in en nabij  $A$  verplaat-



sen op zoodanige wijze, dat we meer tot den evenwichtsstand naderen, en de verandering van  $U$  nagaan, kunnen we ons bepalen tot het

beschouwen van volume-elementen binnen  $S$ . De buizen, welke uit  $A$  naar buiten gaan, zullen  $B$  in het voorwerp doen verminderen, maar daar buiten doen toenemen, omdat ze niet door  $S$  naar buiten treden. We kunnen het deel  $U_s$  van  $U$ , dat afhangt van de volume-elementen binnen  $S$ , splitsen in twee deelen

$$U_s = \int_s \mu H^2 dv = \int_s \frac{B^2}{\mu} dv = \int_i \frac{B^2}{\mu} dv + \int_e B^2 dv,$$

waarvan het eerste de volume-elementen van  $A$  bevat en het tweede die buiten  $A$ , maar binnen  $S$ , voor welke elementen  $\mu = 1$  is.

Indien we ons nu nog eens een oogenblik  $A$  weggenomen denken, dan zou overal  $\mu = 1$  en  $U$  een minimum zijn, dus voor eene kleine verplaatsing der buizen is

$$\delta U = \delta \int_i B^2 dv + \delta \int_e B^2 dv = 0.$$

Brengen we nu  $A$  weer op zijn plaats, dan is nu voor dezelfde verplaatsing der buizen

$$\begin{aligned} \delta U &= \delta \int_i \frac{B^2}{\mu} dv + \delta \int_e B^2 dv \\ &= \delta \int_i \frac{B^2}{\mu} dv - \delta \int_i B^2 dv = \\ &= \delta \int_i \left( \frac{1}{\mu} - 1 \right) B^2 dv. \end{aligned}$$

Indien dus de bedoelde verplaatsing eene zoodanige is, dat de buizen zich uit  $A$  naar buiten bewegen, zal voor ons geval, waarin  $\mu < 1$ ,  $\delta U$  negatief zijn, en we naderen dus meer tot den evenwichtsstand. De buizen zullen zich dus uit een diamagnetisch voorwerp naar buiten moeten verplaatsen.

Voor paramagnetische stoffen daarentegen is  $\mu > 1$ , dus  $\frac{1}{\mu} - 1$  negatief. We naderen dus hierbij tot den evenwichtsstand, indien we de buizen naar binnen verplaatsen. Zij zullen zich daardoor in het voorwerp moeten uitzetten, en hunne grootere doorsnee zal samengaan met eene afname van  $B$ . Dat deze verplaatsing zal voortgaan, totdat de evenwichtsstand bereikt is, blijkt uit de volgende redeneering, welke ik aan Prof. LORENTZ verschuldigd ben.

Beschouwen we weer den permanenten magneet en het voorwerp  $A$ . Zij  $B_i$  de waarde van de magnetische inductie in een punt van het voorwerp  $A$ ,  $B_e$  de waarde van deze grootheid in elk punt daarbuiten, beide grootheden voor den evenwichtsstand. Noemen we



verder  $B_i'$  en  $B_e'$  deze waarden in dezelfde punten in den evenwichtsstand voor het geval, dat het voorwerp  $A$  was weggenomen. Vormen we dan de grootheden:

$$\begin{aligned} p &= \int_i B_i^2 dv + \int_e B_e^2 dv \\ q &= \int_i B_i'^2 dv + \int_e B_e'^2 dv \\ r &= \int \frac{B_i^2}{\mu} dv + \int_e B_e^2 dv \\ s &= \int_i \frac{B_i'^2}{\mu} dv + \int_e B_e'^2 dv, \end{aligned}$$

de integralen  $\int_i$  te nemen over volume-elementen van  $A$ ,  $\int_e$  over alle elementen daarbuiten.

Deze grootheden stellen de waarden van onze functie  $U_s$  voor in de gevallen dat:

1° het voorwerp  $A$  verwijderd is, en de magnetische inductie overal die waarde heeft, welke ze zou hebben, indien  $A$  aanwezig ware,

2°  $A$  verwijderd is en de evenwichtsstand bereikt,

3°  $A$  aanwezig is        „        „        „        „        „

4°  $A$         „        „ en de magnetische inductie nog overal de waarde had, overeenkomende met het geval, dat  $A$  er niet was.

Uit onze minimum-stelling volgt nu onmiddellijk

$$p > q, \quad r < s$$

of

$$\begin{aligned} p - q + s - r &> 0 \\ \int_i B_i^2 \left(1 - \frac{1}{\mu}\right) dv &> \int_i B_i'^2 \left(1 - \frac{1}{\mu}\right) dv. \end{aligned}$$

Voor paramagnetische stoffen is  $1 - \frac{1}{\mu}$  positief, dus vinden we in dit geval

$$\int_i B_i^2 dv > \int_i B_i'^2 dv.$$

De magnetische inductie zal in  $A$  grooter zijn, dan wanneer  $A$  er niet was, de buizen van magnetische inductie zullen zich naar binnen verplaatsen. Voor diamagnetische stoffen geldt het omgekeerde.

Onze stelling levert ons nog de grensvoorwaarden aan het oppervlak. In geval van evenwicht zal namelijk eene verdere verandering der buizen geene vermindering van  $U$  meer veroorzaken. We kunnen nu

deze verandering laten bestaan in het toevoegen van een nieuw inductiebuisje, loopende over eene lengte  $l$  langs de eene zijde van het oppervlak, en aan de andere zijde weer terug, met eene constante doorsnee  $s$ , en waarin de inductie overal de constante kleine waarde  $b$  bezit. Voor de verandering van  $U$  behoeven we dan slechts te letten op de volume-elementen van deze buis. Ontbinden we nog  $B$  in deze elementen in een normalen component  $B_n$  en een tangentiaal  $B_t$ , dan hebben wij

$$\delta U = \delta \int_i \frac{B_t^2 + B_n^2}{\mu} dv + \delta \int_e (B_t^2 + B_n^2) dv$$

te integreeren over alle elementen van de buis. Nu is

$$\delta B_{n_i} = \delta B_{n_e} = 0 \quad , \quad \delta B_{t_i} = - \delta B_{t_e} = b.$$

Zij nog  $dv = s dl$ , dan vinden we

$$\delta U = 2 bs \int_0^l \left( \frac{B_{t_i}}{\mu} - B_{t_e} \right) dl.$$

Ingeval van evenwicht is  $\delta U = 0$ , waaraan alleen voor alle waarden van  $l$  kan zijn voldaan, indien

$$B_{t_e} = \frac{B_{t_i}}{\mu}$$

of, daar

$$B_{t_e} = H_{t_e}, \text{ en } B_{t_i} = \mu H_{t_i},$$

$$H_{t_i} = H_{t_e}.$$

Hieruit volgt, dat de tangentiële component der magnetische kracht doorlopend moet zijn.

Zooals bekend is, volgt dit ook uit de weggelaten voorwaarde  $\text{Rot } H = 0$ .

Beschouwen we nu verder een diamagnetisch voorwerp  $A$ , geplaatst in een magnetisch veld, dat voortgebracht is door elektrische stroomen. We kunnen nu gaan letten op de niveau-vlakken van den potentiaal der magnetische kracht. Onderstellen we eerst, dat deze na het toevoegen van den geïnduceerden magneet denzelfden stand hebben behouden, dan is voldaan aan de voorwaarde (a). Brengen we nu weer om  $A$  een gesloten oppervlak  $S$ , van zoodanigen omvang, dat daar buiten de loop der niveau-vlakken door het toevoegen van  $A$  niet is veranderd. Verplaatsen we nu de niveau-vlakken, welke door  $A$  gaan en veranderen we tevens  $H$  op zulk eene wijze, dat  $H$  in elk punt steeds omgekeerd evenredig

blijft aan den afstand tusschen de twee niveau-vlakken, waar het punt tusschen ligt, dan zal dit eene verandering in

$$U = \int \mu H^2 dv$$

veroorzaken. Voor deze verandering behoeven we weer alleen de elementen  $dv$  binnen  $S$  te beschouwen. Indien we weer, evenals boven,  $U$  splitsen in twee deelen,

$$U = \int_i \mu H^2 dv + \int_e H^2 dv,$$

voor elementen binnen en buiten  $A$ , dan kunnen we weer opmerken, dat eene vermeerdering van  $H$  in  $A$ , door het naar binnen bewegen van niveau-vlakken, moet samengaan met eene afname van  $H$  buiten  $A$ . Denken we ons  $A$  weer een oogenblik weggenomen, dan zouden we hebben

$$\delta U = \delta \int_i H^2 dv + \delta \int_e H^2 dv = 0,$$

omdat we dan een evenwichtsstand hebben. Is  $A$  daarentegen wel aanwezig, en nemen we dezelfde verplaatsing der niveau-vlakken, dan is

$$\delta U = \delta \int_i \mu H^2 dv + \delta \int_e H^2 dv = \delta \int_i (\mu - 1) H^2 dv.$$

Voor diamagnetische stoffen is  $\mu - 1$  negatief, en zal eene vermeerdering van  $H$  in  $A$ , dus een naar binnen bewegen van de niveauvlakken, ons dichter bij den evenwichtsstand brengen. Voor paramagnetische stoffen vinden we het omgekeerde.

We kunnen ook weer, analoog aan het boven behandelde,  $H_i$  de magnetische kracht noemen in een punt van  $A$ ,  $H_e$  die in een punt daarbuiten, voor het geval dat  $A$  aanwezig is, en  $H'_i$ ,  $H'_e$  deze grootheden in dezelfde punten, voor het geval dat  $A$  er niet was. Vormen we dan weer:

$$P = \int_i H_i^2 dv + \int_e H_e^2 dv$$

$$Q = \int_i H_i'^2 dv + \int_e H_e'^2 dv$$

$$R = \int_i \mu H_i^2 dv + \int_e H_e^2 dv$$

$$S = \int_i \mu H_i'^2 dv + \int_e H_e'^2 dv,$$

dan volgt uit onze minimum-stelling

$$P > Q, \quad R < S,$$

dus

$$P - Q + S - R > 0,$$

$$\int_i H_i^2 (1 - \mu) dv > \int_i H_i'^2 (1 - \mu) dv.$$

Voor paramagnetische stoffen is  $1 - \mu$  negatief, dus

$$\int_i H_i^2 dv < \int_i H_i'^2 dv.$$

De magnetische kracht is in den evenwichtsstand het kleinste, de niveau-vlakken hebben zich dus naar buiten verplaatst. Voor diamagnetische stoffen geldt weer het omgekeerde.

Op eene wijze, analoog aan het vorige geval, kunnen we ook weer grensvoorwaarden afleiden. We zullen hiervoor eene kleine magnetische kracht aan de bestaande toegevoegd denken, welke echter, om onze stelling toe te kunnen passen, irrotationeel verdeeld moet zijn. We verkrijgen steeds zulk eene verdeling, indien we ons eene geslootene dubbele laag of schil voorstellen, en tusschen de twee wanden daarvan een vector loodrecht op het oppervlak en omgekeerd evenredig met de dikte. In ons geval brengen we deze dubbele laag aan voor een deel langs de buitenzijde van een stuk van het oppervlak van den geïnduceerden magneet, voor een ander deel daar tegenover aan de binnenzijde van het oppervlak, welke beide gedeelten dan door ombuiging der randen met elkaar vereenigd kunnen worden gedacht. In de zoo verkregen doosvormige ruimte met dubbele wanden denken we ons de magnetische kracht  $h$  overal tusschen de dubbele wanden aangebracht, loodrecht op en gericht naar het oppervlak van den geïnduceerden magneet.

We kunnen dan weer afleiden voor de verandering van  $U$ :

$$\begin{aligned} \delta U &= \delta \int_i \mu H^2 dv + \delta \int_e H^2 dv \\ &= \delta \int_i \mu (H_t^2 + H_n^2) dv + \delta \int_e (H_t^2 + H_n^2) dv \\ &= 2 \int_i \mu H_n h dv - 2 \int_e H_n h dv. \end{aligned}$$

Zij  $p$  de wanddikte van de doosvormige ruimte, en  $d\pi$  een vlakke-element, dan is, daar  $\delta U = 0$ ,

$$\delta U = 2 \int (\mu H_{n_i} - H_{n_e}) h p d\pi = 0.$$



Hieraan is alleen dan steeds voldaan, indien

$$\mu H_{n_i} = H_{n_e}.$$

Daar verder  $B_{n_i} = \mu H_{n_i}$  ,  $B_{n_e} = H_{n_e}$  , zoo volgt hieruit

$$B_{n_i} = B_{n_e},$$

dus de doorlopendheid van de normale component der magnetische inductie aan het grensvlak.

Ten slotte zij het mij vergund mijnen hartelijken dank te be-  
tuigen aan Prof. H. A. LORENTZ voor de vele nuttige raadgevingen,  
welke hij mij bij de samenstelling van dit stuk heeft verstrekt.













# Over een peroxy-salpeterzuur zilver

(*Derde Verhandeling*),

DOOR

**E. MULDER.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE.**)

**Deel V. N<sup>o</sup>. 5.**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
Maart. 1897.





# Over een peroxy-salpeterzuur zilver

(*Derde Verhandeling*),

DOOR

**E. MULDER.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE.)**

**Deel V. N<sup>o</sup>. 5.**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1897.



# Over een peroxy-salpeterzuur zilver.

DOOR

E. MULDER.

(Derde Verhandeling)<sup>1)</sup>.

---

De samenstelling van deze belangrijke zilververbinding mag geacht worden voldoende te zijn nagegaan, en thans wenschte men te trachten, meer dan tot nog toe het geval was, door te dringen in de structuur van het lichaam. En wel aanvankelijk, door uit te gaan van gegevens betreffende de wijze van ontleding, voor zooverre aangaat het elimineeren der vijf atomen zuurstof 5 O, op 1 molecuul, geheeten „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant). Alvorens evenwel dit onderwerp meer speciaal te behandelen, wilde men het in 't kort uit een meer algemeen oogpunt beschouwen.

*Verskil tusschen de ontledingstemperatuur bij snelle ontleding, en bij langzame ontleding.* Wat de wijze betreft van ontleding, zouden twee verschillende temperaturen kunnen onderscheiden worden, te weten de temperatuur, die beantwoordt aan een *zeer snelle* ontleding, bij wijze van ontploffing, en de temperatuur, waarbij de ontleding in tegendeel *langzaam* verloopt, zoodat deze meer dagen vereischt dan de eerste, onderdeelen eener seconde. Een langzame ontleding kan in 't algemeen geschieden bij betrekkelijk zeer uit-

---

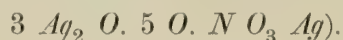
<sup>1)</sup> Zie de Verhandeling der Kon. Akad. (1 Sectie), Dl. V. No. 1 p. 3.

eenlopende temperaturen; een ontleding daarentegen bij wijze van ontploffing heeft een bepaalde temperatuur (verondersteld, dat de omstandigheden overigens dezelfde zijn), terwijl eenig verschil in de omstandigheden, waaronder deze ontleding plaats heeft, niet dien invloed heeft, als in geval eener langzaam verloopende reactie. Men heeft daarvoor slechts de tabellen in te zien, reeds vroeger gegeven. Ten einde de temperatuur te leeren kennen, ingeval de ontleding geschiedt bij wijze van ontploffing, moet b.v. de buis verhit worden bij steeds klimmende temperaturen, en deze gedurende eenigen tijd constant worden gehouden, terwijl er telkens een zeer kleine hoeveelheid der stof wordt in gedaan. De temperatuur, waarbij dan de stof ontploft, te weten de laagste, is dan de ontploffingstemperatuur, en wel bij gewonen druk.

De studie eener langzame ontleding vordert een constante temperatuur gedurende geruimen tijd, zij dit bij gewonen druk. Ook kan de duur van verhitting bij een betrekkelijk lage temperatuur invloed uitoefenen op de wijze van ontleding later, vooral in geval van endothermische verbindingen (toen dit punt vroeger <sup>1)</sup> ter sprake kwam, was dit vergeten er bij te voegen).

Indien men te doen heeft met *zelf*ontleding, kan er geen sprake zijn van een minimum-temperatuur bij verhitten der stof, maar veeleer bij afkoeling der verbinding (of van het mengsel).

De ontploffingstemperatuur van het lichaam werd nog niet met zorg bepaald, het voorgestelde doel toch bij de studie van de zwarte zilverbinding vorderde niet de kennis van deze constante (zie hierover de voorgaande Verhandeling <sup>2)</sup>). Is het lichaam bij ontploffing ontleed, dan is dit bijkans geheel tot poeder vervallen, terwijl er zuurstof is vrijgekomen. Van 1 gram kunnen dan 59.16 c.c. zuurstof bij 0° en 760 m. vrijkomen <sup>3)</sup> (berekend naar de formule:



*Een langzame ontleding meer in byzonderheden.* Neemt men aan, dat de zwarte verbinding onderhevig is aan zelfontleding, dan zou er derhalve (zie hierboven) alleen sprake zijn van de snelheid van ontleding (wanneer deze langzaam geschiedde), en van een mini-

<sup>1)</sup> l. c. p. 17.

<sup>2)</sup> l. c. p. 51 enz.

<sup>3)</sup> l. c. p. 31.



mun-temperatuur bij afkoeling. Maar zelfontleding zou voor een uitdrijven achtereenvolgens van 5 O eenige jaren vereischen; ook is mogelijk, dat deze niet verder gaat dan 2 O. Daarom moet worden verhit, wanneer men een bepaalde hoeveelheid der 5 O („gemakkelijk vrijkomende zuurstof”) wil elimineeren, of alle 5 O. Men wilde de snelheid van ontleding ook regelen; want het betekent reeds iets met 't oog op het voorgestelde doel, als men willekeurig achtereenvolgens de 5 O kan vrijmaken. Ten einde dit te kunnen bereiken, moet gebruik gemaakt worden van een *regulator* (geplaatst in het bad van kopervijlsel). Overigens werd betrekkelijk onder genoegzaam dezelfde omstandigheden gewerkt, om de ontleding zoo regelmatig mogelijk te doen verloopen; zoo werd b. v. gedurende de proef een *zeer langzame* stroom van lucht doorgelaten, en daardoor de vrijkomende zuurstof behoorlijk verplaatst. Ook kan in dat geval het medium beschouwd worden als genoegzaam hetzelfde te zijn. Toch blijft eenig verschil bestaan, daar de samenstelling van het residu bij voortdurend verandert, dat b. v. niet zonder invloed zal zijn op de diffusie der zuurstof, zich bevindende in de capillaire tusschenruimten (ontstaan door uitgetreden zuurstof), en het medium. Maar er bestaat reden om te vermoeden, dat de storende invloeden, wat de ontledingssnelheid betreft, grootendeels zullen zijn opgeheven.

*Eerste uitvoerige proef eener langzame ontleding der zwarte zilververbinding.* Als laagste temperatuur werd die van ongeveer 50° C. genomen, ten einde de stof voor te bereiden tot een ontleding met een weinig meer snelheid. En, om redenen reeds vermeld, liet men de ontleding geschieden in een *zeer langzamen stroom van* (zuivere) *lucht*. Een onwerkzaam gas, als b. v. stikstof, zou trouwens wel eenige voordeelen kunnen aanbieden; maar, voor 't oogenblik tenminste, was deze weg niet in te slaan. Er werd gebruik gemaakt van een *regulator* (zie hierboven).

Met 't oog op den tijd waarschijnlijk gevorderd voor de proef (zooals weldra zal blijken, beliep dit eenige maanden) werden de noodige voorzorgen in acht genomen betreffende de wegingen, ten einde deze juist te doen zijn. Het is duidelijk, dat daartoe in de eerste plaats contrôle wordt gevorderd, wat de balans als zoodanig betreft.

De hoeveelheden „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”, die *genoegzaam overeenkomen* met 1, 2, 3, 4 of 5 O, zijn onderstreept in de volgende Tabel (zie onder *f*), waarin is gegeven onder:

- a. het aantal dagen, dat de V-buis met de stof werd verhit;
- b. de vermindering in gewicht der buis;

- c.* de som dezer verminderingen (of de totale vermindering);
- d.* de temperatuur (in  $C^{\circ}$ ) tot en waarbij werd verhit;
- e.* het aantal uren bij deze temperatuur verhit;
- f.* het aantal atomen zuurstof, die werden geëlimineerd.

Betrekkelijk veel tijd wordt gevorderd, alvorens de temperatuur is bereikt (b. v. voor die van  $50^{\circ}$  ongeveer 1—2 uur). Ook met 't oog daarop, is een regulator bijna onmisbaar. Zooals blijkt uit de Tabel, kan de temperatuur vrij constant zijn (er werd evenwel het gemiddelde genomen). Men ving aan met een lagere temperatuur, om tegen het einde der verwarming de temperatuur betrekkelijk achterenvolgens eenigermate te doen stijgen. Er dient opgelet, dat het bad bevat kopervijzel, of anders gezegd een massa, die zich niet beweegt, zooals wel het geval is met een vloeistof (in onze proef kon daarvan geen gebruik worden gemaakt, onder anderen met 't oog op het wegen der V-buis, dat een groote mate van nauwkeurigheid vereischt). Ook vordert de proef, waarvan sprake is, niet een meer of min constante temperatuur, tenminste voor 't oogenblik. Het zou trouwens gemakkelijk zijn, om daaraan tegemoet te komen, gebruik makende van verschillende welbekende kunstgrepen. Men zou er aan kunnen toevoegen, dat de eerste proef ook over 't algemeen grootere verschillen zal aanbieden dan andere proeven, want het vereischt eenigen tijd, alvorens men zich de noodige routine heeft eigen gemaakt. In deze proef (en tevens bij de proeven, die later volgen), had men telkens den toestel in en uit elkander te nemen, en ook was de regulator iederen dag te plaatsen en uit te nemen. Maar, zooals gezegd, op dit oogenblik vereischt de proef geen groote mate van volkomenheid in sommige opzichten.

Voegen we er ten slotte aan toe, dat men vooral in den eersten tijd nogal last had daarvan, dat de in elkander geschoven buizen weigerden, nu en dan, gesloten te blijven; waarvan wel het gevolg zal zijn geweest, dat wat vocht der lucht intrad.

Gegevens, betrekking hebbende op de proef met bereiding n°. 22 (concentratie 200 gr. zilvernitraat in een liter), met 1,0815 gr. stof.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
1	0.0002 gr.	0.0002 gr.	52°	1	
2	0.0008	0.001	54	1	
3	0.0034	0.0044	54	1	
4	0.0003	0.0047	54	1	
5	0.0022	0.0069	51	1	
6	0.0022	0.0091	54	1	

De V-buis met stof bleef thans 24 dagen staan, waarna de proef werd voortgezet (iedere week vorderde een dag rust).

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
7	0.0057 gr.	0.0148 gr.	53°	1	
8	0.0017	0.0165	57	1	
9	0.0015	0.018	57	1	1 O
10	0.0011	0.0191	58	2	
11	0.0024	0.0215	58	2	
12	0.0036	0.0251	58	2	
13	0.0028	0.0279	57	2	
14	0.002	0.0299	58	1	
15	0.0013	0.0312	55	2	
16	0.0015	0.0327	58	3	
17	0.0023	0.035	58	2	2 O
18	0.003	0.038	59	2	
19	0.0036	0.0416	57	2	
20	0.0014	0.043	57	3	
21	0.0006	0.0436	57	2	
22	0.0006	0.0442	57	2	
23	0.0007	0.0449	57	2	
24	0.0008	0.0457	59	2	
25	0.0009	0.0466	59	3	
26	0.0009	0.0475	58	4	
27	0.0005	0.048	58	1	
28	0.0009	0.0489	58	3	
29	0.0003	0.0492	58	2	
30	0.0003	0.0495	58	3	
31	0.0003	0.0498	58	4	

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
32	0.0006	0.0504	58	3	3 O
33	0.0005	0.0509	58	2	
34	—0.0001	0.0508	58	2	
35	0.0004	0.0512	59	2	
36	0.0004	0.0516	59	2	
37	0.0013	0.0529	58	3	
38	0.0008	0.0537	59	2	
39	0.0003	0.054	58	2	
40	0	0.054	58	3	
41	0.0007	0.0547	60	3	
42	0.0002	0.0549	59	3	
43	0.0004	<u>0.0553</u>	58	3	
44	0.0001	0.0554	58	3	
45	0.0006	0.056	59	3	
46	0	0.056	58	3	
47	0.0002	0.0562	59	3	
48	0.0001	0.0563	59	3	
49	0.0004	0.0567	59	3	
50	0.0001	0.0568	59	3	
51	0.0002	0.057	59	3	
52	0	0.057	59	3	
53	0.0001	0.0571	59	3	
54	0.0002	0.0573	59	3	
55	0.0005	0.0578	59	3	
56	0.0001	0.0579	59	3	
57	0.0003	0.0582	59	3	
58	0.0003	0.0585	59	3	
59	0.0005	0.059	59	3	
60	0.0001	0.0591	59	3	
61	0.0004	0.0595	57	3	
62	0.0001	0.0596	59	3	
63	0.0001	0.0597	59	3	
64	0.0003	0.06	59	3	
65	0	0.06	59	3	
66	0.0002	0.0602	67	3	
67	0.0007	0.0609	72	3	
68	0.006	0.0669	80	3	
69	0.0051	0.072	82	3	
70	0.0032	0.0742	84	3	4 O
71	0.0015	<u>0.0757</u>	84	3	



<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
72	0.0016	0.0773	84	3	
73	0.0012	0.0785	84	3	
74	0.0033	0.0818	92	3	
75	0.0022	0.084	94	3	
76	0.0036	0.0876	98	3	
77	0.0007	0.0883	103	3	
78	0.0002	0.0885	108	3	
79	0.0001	0.0886	117	3	
80	0.0005	0.0891	126	3	
81	0.0007	0.0898	133	3	
82	0.0003	0.0901	148	3	
83	0.0001	0.0902	155	3	
84	0.0004	0.0906	165	3	
85	0.0002	0.0908	166	3	
86	0.0004	0.0912	174	3	
87	0	0.0912	174	3	
88	0.0001	0.0913	178	3	
89	0.0001	0.0914	180	3	5 O
90	0	0.0914	185	3	

*Behandeling van de uitkomsten der proef.* Een hoeveelheid van 0.0914 gr. aan vrijgekomen zuurstof van 1,0815 gr. der zwarte zilververbinding (bereiding N° 22), komt overeen met 8.45 p. c.; de formule  $3 Ag_2 O. 5 O. Ag N O_3 (= N O_7 O_{11})$  vordert 8.46 p. c.

Dit product van bereiding N° 22 voor de proef aangewend, werd zeer langzaam ontleed sedert zijn ontstaan, zooals uit het volgende kan blijken <sup>1)</sup>:

<i>b.</i>	<i>I.</i>	<i>h.</i>	<i>i.</i>	<i>j.</i>
11 Nov.	2.4928	—	— 0.0007 gr.	— 0.0001 gr.
20 Dec.	„	—	— 0.001 „	

(zie over een andere proef met dezelfde bereiding later). Reeds

<sup>1)</sup> Zie de vorige Verhandeling l. c. p. 14.

vroeger werd product N° 22 nagegaan, en werd er een uitvoerige analyse van gedaan <sup>1)</sup>, tevens met een ontledingsproef <sup>2)</sup>.

Zooals men reeds deed opmerken, zijn de waarden onderstreept, die ongeveer overeenkomen met een of meer atomen der 5 O, geëlimineerd. In verband met andere gegevens, kan aldus met een oogopslag de tijd worden gekend hiertoe vereischt.

Er zijn nog eenige punten te bespreken. Zoo vindt men op de Tabel voor den 34<sup>en</sup> dag der proef een vermeerdering in gewicht, trouwens van weinig beteekenis, want slechts bedragende — 0.0001 gr. (geen teken, of liever +, beteekent in de Tabel: vermindering). Waarschijnlijk het gevolg daarvan, dat de V-buis toevallig had gestaan bij een warmtebron, in plaats van onmiddellijk te zijn gezet bij de balans. De buis had bijgevolg wel niet den tijd gehad, om in evenwicht te komen, en den aanvangstaat aan te nemen. Maar fouten van dien aard heffen zich van zelve op. Het is duidelijk, dat de wegingen geschieden met meer dan gewone zorg (zie pag. 5) (in aanmerking genomen de duur der proef), en tevens in 't algemeen de behandeling der buis. Deze laatste werd telkens na de proef geplaatst onder een exsiccator, en dat, met 't oog op stof en vocht. Maar hiervan was een noodwendig gevolg, dat men langen tijd moest wachten, alvorens het evenwicht was ingetreden, als gevolg namelijk van de vochtigheid der lucht met betrekking tot de glazen V-buis; en ter contrôle werden eenige wegingen vereischt. Deze wijze van werken voegde het best bij de proef, die in haar geheel vele weken in beslag nam, eigenlijk eenige maanden, want de toestel werd 90-maal in en uit elkander gezet en genomen.

Het doel dezer proefnemingen is, om meer of min de *ontledings*-snelheid te leeren kennen, uitgaande van de hoeveelheid „gemakkelijk vrijkomende zuurstof (oxygène excédant) vrijgekomen in denzelfden tijd achtereenvolgens, en bij dezelfde temperatuur ongeveer; en gebruik makende van een zeer langzamen luchtstroom (de lucht werd noodwendig behoorlijk gezuiverd), ten einde zooveel mogelijk de ontleding van de zwarte kristallijne stof te doen geschieden onder dezelfde omstandigheden, en niet, nu eens in een omgeving met meer zuurstof, en dan weder in die van gewone lucht. Het *hoofddoel* was evenwel, om achtereenvolgens 1, 2, 3, 4 of 5 O te leeren uitdrijven, en wel vooral 1 en 2 O, met 't oog op een studie van de structuur der zilververbinding (zie later).

<sup>1)</sup> 1. c. p. 20, 25, 33.

<sup>2)</sup> 1. c. p. 25.

Er werd gevonden 0.0914 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” op 1.0814 gr. stof. Uitgaande van de formule  $3 Ag_2 O. 5 O. Ag N O_3$  ( $= Ag_7 N O_{11}$ ), geeft de berekening voor het achtereenvolgens uitdrijven van 1 2 3 4 en 5 O:

1 O	0.0183 gr.	0.0183 gr.
2 O	$2 \times 0.0183$	$= 0.0366$
3 O	$3 \times 0.0183$	$= 0.0549$
4 O	$4 \times 0.0183$	$= 0.0732$
5 O	$5 \times 0.0183$	$= 0.0915$ .

Laat in de eerste plaats het *aantal* uren, telkenmale vereischt voor het verwijderen van 1 atoom „gemakkelijk vrijkomende zuurstof,” als grondslag worden aangenomen, zij dit het eerste, het tweede atoom, enz. Er dient hierbij evenwel niet te worden voorbijgezien, dat er tijd noodig is, om het bad op de vereischte temperatuur te brengen, en dat dit niet in rekening is te brengen; trouwens de fout is bijna constant te achten voor iederen dag verhittens.

Er deed zich een gering bezwaar voor, daarin bestaande, dat de V-buis met de stof drie weken bleef staan, bijgevolg bij gewone temperatuur, door omstandigheden, die het niet mogelijk maakten, om de proef onafgebroken voort te zetten. Zonder een noemenswaardige fout te begaan, kan in plaats van den rusttijd worden genomen een verhitten gedurende 2 uur bij ongeveer  $58^{\circ}$ — $60^{\circ}$ . Men heeft toch voor de som van den rusttijd en verwarming tevens op den 7<sup>den</sup> dag (van verhitting) aan verlies 0.0057 gr.. Worde voor verlies als gevolg van verhitting het gemiddelde genomen van  $0.0017 + 0.0022$  gr. (zie de Tabel), en zij dit 0.0019 gr. voor 1 uur. Nu is:  $0.0057 - 0.0019 = 0.0038$  gr., dat dus het verlies beteekent als gevolg van den rusttijd, 0.0019 gr. genomen als verlies door het verhitten den 7<sup>den</sup> dag; en men heeft:  $0.0038 = 2 \times 0.0019$  gr. Het zal dus geoorloofd wezen, om 2 uur te nemen als equivalent van den rusttijd, zijnde dus met het uur verhittens samen 3 uur. Aldus opgevat, wordt vereischt voor het uitdrijven van het eerste, tweede en derde atoom zuurstof, in aantal uren:

	aantal uren.
1 <sup>ste</sup> <i>O</i>	11
2 <sup>de</sup> <i>O</i>	17
3 <sup>de</sup> <i>O</i>	63.

Om het 4<sup>de</sup> en 5<sup>de</sup> *O* te doen vrijkomen, was men wel genoodzaakt gebruik te maken van een betrekkelijk hooge temperatuur, zooals dat te zien is uit de snelle toename in tijd verricht voor het uitdrijven van het 3<sup>de</sup> *O*. Men heeft evenwel tevens de som genomen in uren voor de twee resterende atomen zuurstof, dat geeft voor het:

	aantal uren (temperatuur betrekkelijk hooger)
4 <sup>de</sup> <i>O</i>	85
5 <sup>de</sup> <i>O</i>	60.

Het zou niet moeilijk vallen, om eenige opmerkingen te maken op den weg gevolgd, ook wat betreft het 1<sup>ste</sup>, 2<sup>de</sup> en 3<sup>de</sup> *O*, maar deze proef is de eerste in deze richting genomen, namelijk van eenige beteekenis (later zal men alle gelegenheid hebben, om proeven te nemen, die aan hoogere eischen voldoen).

In dit geval zou het minder correct zijn het aantal *dagen* te nemen, gedurende welke werd verhit. Toch zal dit worden gedaan, en dan wordt gevonden:

	aantal dagen.
1 <sup>ste</sup> <i>O</i>	11
2 <sup>de</sup> <i>O</i>	8
3 <sup>de</sup> <i>O</i>	25.

Voor den rusttijd is genomen 2 dagen, als zijnde verhit (zie vroeger). Volgt men denzelfden weg voor de twee andere atomen zuurstof, dan wordt erlangd:

	aantal dagen.	
4 <sup>de</sup> <i>O</i>	28	(er werd bij eene hoogere
5 <sup>de</sup> <i>O</i>	20.	temperatuur verwarmd).

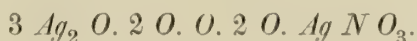
Deze twee laatste getallen hebben nog minder waarde, dan de drie voorgaande; toch is eenige overeenkomst waar te nemen tusschen de uitkomsten uitgedrukt in uren en dagen. En deze zou grooter zijn, wanneer niet was aangevangen met slechts 1 uur te



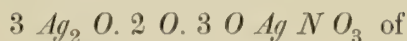
verhitten (bij de verlangde temperatuur), vervolgens 2 uur, en ten slotte 3 uur, ten minste in de meeste gevallen. Men herhale het, men wil wel meer of min de ontledingssnelheid kennen, doch veel eer de omstandigheden, onder welke vooral 1 en 2 O worden uitgedreven, met 't oog op een verdere kennismaking met de betrekkelijke structuur der zwarte zilverbinding.

Vraagt men zich af, welke wel de uitkomst is der proef betreffende het achtereenvolgens vrijmaken der grootste helft „gemakkelijk vrijwordende zuurstof”, dan blijkt al dadelijk, dat het 1<sup>ste</sup> en 2<sup>de</sup> zuurstof-atoom betrekkelijk gemakkelijker uittreden, dan de overblijvende atomen. Voor het oogenblik valt niet met zekerheid te zeggen, of het 3<sup>de</sup> atoom moeilijker schijnt vrij te maken en wel als gevolg der werking van de terugblijvende massa; want er dient op gelet, dat de terugblijvende massa niet zal nalaten, haren invloed op de ontledingssnelheid te doen gelden. Dit toch is hoogst waarschijnlijk. Later zal de gelegenheid zich wel voordoen, om dit onderwerp in extenso te behandelen, dat ons thans meer bepaald belang inboezemt met 't oog op het voorgestelde doel.

*De formule der verbinding in verband met de uitkomsten der proef.*  
 Uit de proef volgt wel, dat de twee eerste atomen zuurstof (het 1<sup>ste</sup> en het 2<sup>de</sup> O) in het molecuul met betrekkelijk geringere verbindingsspanning aanwezig zijn in de zilverbinding, dan het geval is met het 4<sup>de</sup> en 5<sup>de</sup> O; en wellicht tevens met het 3<sup>de</sup> O, dat echter voor 't oogenblik wordt daargelaten. Men zou toch ook wel de veronderstelling kunnen rechtvaardigen, dat tevens het 3<sup>de</sup> O zich bevindt in het molecuul met een betrekkelijk grootere verbindingsspanning. Van de 5 O „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”, kan bijgevolg worden gezegd, dat 4 O der 5 O in ieder geval een bijzondere plaats innemen, maar in twee paren van 2 O, zij dit geschreven:



Alleen omtrent het 3<sup>de</sup> O valt nog niet veel te zeggen, of het is te plaatsen bij het eerste of tweede paar atomen zuurstof, bijgevolg te schrijven:



Het is duidelijk, dat de structuurformule ook van gegevens dezer natuur zou kunnen afhangen (zie later). Wordt *niet* genomen de som in uren (of dagen), maar gelet op de hoeveelheid zuurstof uitgedreven iederen dag, dan blijkt uit de Tabel, b v. dat er den 20<sup>sten</sup> dag van verhitten een merkbare wijziging intrad, zooals schijnt, met betrekking tot de ontledingssnelheid. Niet zonder reden wordt gezegd „zooals schijnt”, want er zijn vele reeksen noodig van dergelijke gegevens, alvorens een besluit kan worden opgemaakt van eenige beteekenis. Maar er doet zich hier betrekkelijk zulk een groot verschil voor, als in geen ander gedeelte der Tabel. Dit verschil stemt echter niet overeen met een totale uitdrijving van een atoom zuurstof, reeds drie dagen te voren ingetreden (den 17<sup>den</sup> dag), terwijl de eerste hoeveelheid zuurstof deze laatste betrekkelijk nogal overtreft. Een elimineeren van 2 O vordert 0.0366 gr. verlies in gewicht (zie p. 11), zijnde  $2 \times 0.0183$  gr. Nu nadert de hoeveelheid 0.035 gr. (den 17<sup>den</sup> dag) wel het meest tot de waarde 0.0366 gr. (zij die van 2 O). Maar heeft men meer 't oog op de ontledingssnelheid dag voor dag, dan zou men geneigd kunnen zijn, om 0.0416 gr. als een culmineerend punt te beschouwen; want daarna heeft een verval plaats van 0.0036 tot 0.0014 gr., en vervolgens een vermeerdering van 0.003 tot 0.0036 gr. Er dient echter te worden opgemerkt, dat men voorzichtigheid heeft in acht te nemen bij het trekken van besluiten, omdat de bestaande kennis, met betrekking tot het onderwerp, dat ons bezighoudt, nog zeer beperkt is. Ook is niet onmogelijk, dat de aanwezigheid van sporen water, als gevolg van het indringen van eenige atmospherische lucht nu en dan, een merkbare stoornis aanbrengt. Dit als gevolg daarvan, dat de toestel, trouwens bij uitzondering, soms weigerde hermetisch gesloten te blijven in de ingeslepen gedeelten. Maar er kan worden bijgevoegd, dat dit zich meer heeft voorgedaan in de eerste phase der proef; later daarentegen liet de sluiting zeer weinig te wenschen over, dank zij de proppen watten geplaatst onder het meerendeel der V-buizen, waardoor deze worden gesteund niet alleen, maar waarbij de watten meer of min de plaats innemen van een veer. Ook mag niet worden voorbijgezien, dat *alleen* de som van eenige dagen een vertronwbaar resultaat zal kunnen geven, minder het geval met een geïsoleerde waarde, die steeds te veel onder den invloed zou kunnen staan van verschil in omstandigheden; den 15<sup>den</sup> en 16<sup>den</sup> dag, om een voorbeeld te nemen, werd een kleinere hoeveelheid zuurstof vrijgemaakt. Overigens heeft men veeleer te bewonderen de regelmatigheid van het

geëlimineerd worden. Men wenschte nog te doen opmerken, dat men zou kunnen veronderstellen, een uitgedreven worden aanvankelijk van 2 *O*, en *tegelijker tijd* een *gedeeltelijk* vrijkomen van een derde *O*, hoewel met een geringere snelheid. Aldus opgevat, is het duidelijk, dat het verlies van 0.0416 gr. (den 19<sup>den</sup> dag) betrekking zal hebben op de eliminatie van het eerste en tweede *O* + een deel van een derde *O* (altijd, uitgaande van de formule 3 *Ag*<sub>2</sub> *O*. 5 *O*. *Ag N O*<sub>3</sub>); wellicht reeds betrekkelijk vroeg aangevangen. Ten einde zich daarvan eenig denkbeeld te vormen, laten we nemen het verschil tusschen den 31<sup>sten</sup> en den 19<sup>den</sup> dag:

$$\begin{array}{r} 0.0498 \text{ gr.} \\ 0.0416 \text{ „} \\ \hline 0.0082 \text{ gr.} \end{array}$$

dat dus betrekking heeft op het verlies in gewicht gedurende 27 uur verhittens (de uren van den 31<sup>sten</sup> en den 19<sup>den</sup> dag zijn dus daarin niet begrepen). Nu werd voor het uitdrijven van 2 *O* genomen  $11 + 17 = 28$  uur (zie vroeger). Door het verschil te nemen van 0.416 gr. en 0.0082 vindt men:

$$\begin{array}{r} 0.0416 \text{ gr.} \\ 0.0082 \text{ „} \\ \hline 0.0334 \text{ gr.} \end{array}$$

De theoretische hoeveelheid voor 2 *O* is evenwel die van 0.0366 gr. Bijgevolg heeft men als verschil: 0.0366 gr. — 0.0334 gr. = 0.0032 gr. De waarde van 0.0082 gr. heeft evenwel betrekking op 27 uur, dus zou 0.0082 gr. grooter worden, berekend alles op 28 uur. Het is duidelijk, dat deze berekening niet in staat is, ons met zekerheid te leeren kennen, wat men zou wenschen te weten; ook, daar de hoeveelheid van een 3<sup>de</sup> *O*, ten deele ontleed, van den aanvang af hoogst waarschijnlijk zou verschillen, voor eenzelfde tijd.

Er werd een gedeeltelijk vrijkomen van een 3<sup>de</sup> *O*, en tegelijkertijd de totale ontleding der twee eerste *O* (2 *O*) aangenomen; evenwel daarvan uitgaande, dat dit 3<sup>de</sup> *O* zich niet bevindt op een

overeenkomstige plaats in het molecuul (anders zou het gezegde geen beteekenis hebben).

Laat ons terugkeeren tot het betrekkelijk groote verschil na den 17<sup>den</sup> dag, waar men van 0.038 gr. verlies komt op 0.0416 gr., bijgevolg een verlies van 0.0036 gr., vooral opmerkenswaardig met 't oog op het verschil dat volgt, namelijk dat van 0.0014 gr., om daarna nog geringer te worden (en 0.0014 gr. heeft nog wel betrekking op 3 uur verhittens). Een uitdrijven van 3 *O* vordert  $3 \times 0.0183$  gr. = 0.0549 gr., en den 54<sup>sten</sup> dag heeft men 0.0573 gr., dus 12 dagen nadat 0.0549 gr. verlies werd bereikt, zij dit 36 uur verhittens om uit te drijven 0.0024 gram (= 0.0573 — 0.0549 gram), dus ongeveer 2 milligram zuurstof.

Ook lettende op eenige uitkomsten van reeksen van onderzoekingen betreffende de ontleding, in de Eerste en Tweede Verhandeling, zou men geneigd wezen aan te nemen, dat van de 5 atomen zuurstof (5 *O*), met een betrekkelijk gelijke snelheid worden uitgedreven 2 *O*. Gelijk reeds is gezegd, kan nog niet volkomen zeker worden bepaald, of het 3<sup>de</sup> *O* is te plaatsen naast deze 2 *O* aanvankelijk uitgedreven, of bij de andere twee overblijvende, wat aangaat de snelheid van vrijkomen (ook in verband met de temperatuur bij de ontleding). Men begrijpt, dat de werking der massa (de invloed van het residu) het ook eenvoudig onmogelijk zou kunnen maken te weten, of al of niet, de volgorde is:

de twee eerste atomen zuurstof	2 <i>O</i>
het derde atoom . . . . .	<i>O</i>
de twee overblijvende atomen.	2 <i>O</i>
te zamen	5 <i>O</i>

dat ook het geval zou kunnen zijn. Anders gezegd, de mogelijkheid is niet buiten te sluiten, dat dit derde atoom zuurstof als 't ware een geïsoleerde plaats heeft in het molecuul, zoodat *niet* kunnen aangenomen worden de combinaties:

2 + 3 <i>O</i>	}	wel te verstaan te nemen in
3 + 2 <i>O</i>		de volgorde van vrijkomen,

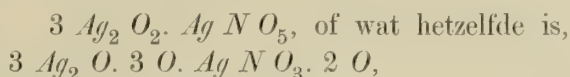
maar die van:

$$2 + 1 + 2 \text{ } O,$$



om niet te gewagen van vele andere denkbare en mogelijke gevallen. Men zou de structuur moeten kennen, om de bestaande combinatie te kunnen aangeven; terwijl de gegevens juist moeten strekken, om de betrekkelijke structuur der zwarte zilverbinding meer of minder te leeren kennen.

Het elimineeren van zuurstof moet in verband gebracht worden met den aard van het residu, of liever der residu's, na eliminatie van verschillende hoeveelheden zuurstof, zij dit b. v. in den vorm van 2 O en 3 O achtereenvolgens, of van 3 O en 2 O. Verondersteld, dat de structuur van het molecuul zij:



dan is het duidelijk, dat de 2 O, b. v. aanvankelijk vrij gekomen, zouden afkomstig kunnen zijn van:



en in dat geval zouden 3 O terugblijven, afstammende van de  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O. 3 O}$ . Altijd tevens verondersteld, dat gemelde groepen van 2 O en 3 O niet nader zijn te splitsen met betrekking tot de snelheid van ontleding gevonden (niet medegerekend voor 't oogenblik, de invloed hierop der terugblijvende massa achtereenvolgens, in verschillende fasen van ontleding). Maar thans is de formule  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2. \text{ Ag N O}_5$  eerder te beschouwen als behoorende tot het gebied der hypothese, alhoewel de gegevens er in zekere mate aan beantwoorden, om zich het molecuul aldus voor te stellen. Uitgaande van de formule  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O. 5 O. Ag N O}_3$ , die als 't ware is gevonden, ligt het trouwens voor de hand, om de 5 O te splitsen in  $2 \text{ O} + 3 \text{ O}$  (of omgekeerd, wat betreft de volgorde van eliminatie), zonder daarom andere mogelijke combinaties buiten te sluiten. Het zou wel belangrijk wezen (in 't voorbijgaan aangemerkt), om atoom voor atoom te elimineeren der 5 O, en *meer* (het geheele aantal in het molecuul bedraagt  $\text{O}_{11}$ ), en dan het terugblijvende achtereenvolgens te behandelen b. v. met verdund salpeterzuur, als het oorspronkelijke lichaam, in den *calorimeter*. Deze zou de weg zijn, om den invloed der massa eenigermate te leeren kennen of, anders gezegd, dien der residu's (zie vroeger), op de hier medegedeelde cijfers.

*Betrekkelijke ontledingssnelheid na uitdrijven van 2 O; ontledingsspanning.* Ten einde de betrekkelijke ontledingssnelheid te leeren

kennen (nadat de twee eerste zuurstofatomen, zij dit  $O_2$  der  $O_5$ , zijn uitgedreven) vooral bij uitdrijven van het 3<sup>de</sup>  $O$ , is achtereenvolgens *de som* genomen der zuurstof gedurende een zeker aantal uren (aanvankelijk, ter verduidelijking, uitgaande van den 1<sup>sten</sup> dag, daarna van en met den 20<sup>sten</sup> dag, enz.):

Dagen van verhitten.	Hoeveelheid zuurstof vrijgekomen.	Aantal uren verhit.
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11,	0,0215 gr.	14
12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19,	0,0201	16
		Met den 9 <sup>den</sup> dag is 1 $O$ uit- gedreven, en met den 17 <sup>den</sup> dag het 2 <sup>de</sup> $O$ ; dus te zamen 2 $O$ .
20, 21, 22, 23, 24, 25, 26,	0.0059	18
27, 28, 29, 30, 31, 32, 33,	0.0034	18
34, 35, 36, 37, 38, 39, 40,	0.0031	17
41, 42, 43, 44, 45, 46,	0.002	18
		Met den 42 <sup>sten</sup> dag is het 3 <sup>de</sup> $O$ uitgedreven, dus te zamen 3 $O$ .
47, 48, 49, 50, 51, 52,	0.001	18
53, 54, 55, 56, 57, 57,	0.0015	18

enz. (zie de Tabel).

Men ziet het met een oogopslag, de snelheid streeft naar een *minimum*, bij de temperatuur van ongeveer  $58^\circ$  (zooals dit de Tabel nog nader aanduidt), zoodat men zijn toevlucht *moest nemen* tot een betrekkelijk *hoogere* temperatuur.

De hoeveelheid zuurstof vrijgemaakt den 18<sup>den</sup> en 19<sup>den</sup> dag, namelijk:  $0.003 + 0.0036 = 0.0066$  gr. (nadat reeds waren uitgedreven 2 O, zijnde medegerekend de 17<sup>de</sup> dag), en dat in 4 uur (verhittens), overtreft de hoeveelheid van 0.0059 gr. (zie boven), en dat nog wel verkregen na 18 uur (verhittens). Ook hieruit blijkt duidelijk het streven naar 0 van de ontledingssnelheid der „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (bij gemelde temperatuur, zij deze ongeveer 58°).

Neemt men  $11 + 17 = 28$  uur verhittens voor het uitdrijven der twee eerste zuurstofatomen (2 O, der 5 O) (zonder in aanmerking te nemen, dat waarschijnlijk reeds een deel van het 3<sup>de</sup> O werd ontleed), dan zou men zich eenig denkbeeld kunnen vormen van de betrekkelijke ontledingsspanning, als men 63 uur neemt voor het 3<sup>de</sup> O (onder genoegzaam gelijke omstandigheden). Maar dit zou voor 1 O (der twee eerste atomen zuurstof) geven 14 uur, en bijgevolg ongeveer de verhouding van 1 : 4.5. De thermo-chemie zou ons echter betrekkelijk meer leeren (zie pag. 17), in zoverre, als de werking der massa zich anders doet gelden, want men erlangt dan meer het verschil in *hoeveelheid* energie voor ieder atoom zuurstof (telkens voor 1 O der 5 O). De gevolgde weg daarentegen geeft ons veeleer meer of min het betrekkelijk verschil in ontledingsspanning; een vereeniging van beiden zou beter wezen.

*Temperatuur en ontledingssnelheid.* Zooals men reeds deed opmerken, was het hoofddoel der proef, om vrij nauwkeurig achtereenvolgens 1, 2, 3, 4, en 5 O te kunnen elimineeren, en niet zoozeer, op voldoende wijze de ontledingssnelheid te leeren kennen betreffende deze 5 O. En het is wel merkwaardig, dit te vermogen met een ontplofbare stof, die waarschijnlijk twee endothermische resten bevat (te weten  $Ag_2 O_2$  en  $NO_5 Ag$ ). Wellicht zou men verder kunnen gaan, en nog 3 O elimineeren, terwijl zelfs 4 O niet geheel is buitengesloten (zijnde te zamen 9 van de 11 O). De studie der snelheid, met betrekking tot de temperatuur als functie, is evenwel eigenlijk te beginnen. Ook trachtte men niet een bad te hebben van genoegzaam constante temperatuur, dat b. v. een vrij constanten druk vordert van het gas ter verhitting aangewend, enz. Maar dit belet niet, zich meer of min te kunnen overtuigen van den invloed der temperatuur op de snelheid van ontleding, door kennis te nemen van de gegevens der Tabel. Zoo kan men zien, dat het 3<sup>de</sup> O zich nog laat elimineeren bij ongeveer 58° (bij aanwezigheid van  $NO_3 Ag$ ; zie

later), gelijk dat het geval is met de twee eerste atomen. Zelfs het 4<sup>de</sup> *O* laat zich nog ten deele bij deze temperatuur zuurstof uitdrijven; maar de hoeveelheid zuurstof neemt zóó af na eliminatie der eerste 2 *O*, dat de temperatuur ten slotte moest verhoogd worden, zou men de proef kunnen doen eindigen. Toch is een temperatuur gehandhaafd van 58° of 59°, tot dat was uitgedreven 0.059 gr. zuurstof (4 *O* vorderen 0.0732 gr.); maar daarna laat het verschil in temperatuur zich meer en meer gevoelen (zie ook over dit punt de twee vorige Verhandelingen). Het overblijvende van het 4<sup>de</sup>, maar vooral van het 5<sup>de</sup> *O*, eischte een betrekkelijk hooge temperatuur; desniettegenstaande werd met 98° nog verkregen een verlies van 0.0876 gr. (5 *O* vorderen 0.0915 gr.) en er bleef theoretisch niet meer over dan 0.0039 gr., zij dit 0.004 gr., die de temperatuur deed stijgen tot en bij 185°, en aan het geheel een einde maakte.

*Tweede uitgebreide proef, een langzame ontleding betreffende, maar na voorafgaande gedeeltelijke ontleding van de zwarte zilververbinding.* Het doel der eerste proef was wel, om meer of min kennis te maken met de ontledingssnelheid, maar, zooals gezegd, meer, om de 5 *O* atoom voor atoom, als 't ware willekeurig te leeren elimineeren. Dit wil zeggen, dat, wanneer men bijv. 2 *O* wenschte te elimineeren, dat dit zonder bezwaar kan worden verricht. Men nam op nieuw stof van bereiding n°. 22, maar men moest er zich eerst van overtuigen, dat een rust van 150 dagen de stof niet te veel had aangetaast. Een hoeveelheid van:

1.4023 gr. op 20 Dec. (1895) woog

1.4015 „ op 18 Mei (1896)

-----  
0.0008 gr.

dus verloor deze nog geen *milligr.*, en, zooals gezegd, in 150 dagen. In de volgende proef werd dan ook daarvoor geen correctie aangebracht, dat men trouwens zou kunnen doen.

De proef werd verricht met 1.3955 gr. stof, en op dezelfde wijze. Ook bevinden zich onder *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, en *f* dezelfde overeenkomstige gegevens. De temperatuur (aangeduid onder *d*.) geeft zoo ongeveer het gemiddelde aan. Later zullen er wellicht gegevens worden medegedeeld, die beter de betrekkelijke snelheid zullen leeren kennen bij eenzelfde temperatuur en bij verschillende temperaturen, dat eenige wijzigingen noodig maakt in de wijze van experimenteeren.



Onder letter *f* is gegeven, als bij de vorige proef, het aantal atomen zuurstof vrijgemaakt, zij dit voorloopig (zie later) 1 *O* en 2 *O*.

Men laat hieronder volgen de theoretische hoeveelheden zuurstof, berekend op 1.3955 gr. stof, en beantwoordende aan het vrijkomen van 1, 2, 3, 4 en 5 *O*:

1 <i>O</i>	0.0234 gr.	0.0234 gr.
2 <i>O</i>	2 × 0.0234 „	0.0468 „
3 <i>O</i>	3 × 0.0234 „	0.0703 „
4 <i>O</i>	4 × 0.0234 „	0.0936 „
5 <i>O</i>	5 × 0.0234 „	0.117 „

De hoeveelheid uitgedreven zuurstof van 1 *O* en 2 *O* onder *f*, komt overeen met die hoeveelheid zuurstof onder *e* vermeld, welke het minst afwijkt van gezegde theoretische hoeveelheid. Op die wijze ziet men ook, met de andere gegevens, als met een oogopslag, de numerieke uitkomsten der proef. Niet zonder reden werd een aanvang gemaakt met een temperatuur van 48°, en wel, om een snelle ontleding te voorkomen. Daarmede zij evenwel niet gezegd, dat men niet wat verder had kunnen gaan, bijv. tot en bij ongeveer 55°. Maar men verliest de stof, en, tevens om andere redenen, veel tijd, als de ontleding ongewenscht snel verloopt. Ook heeft men er belang bij, om de ontledingssnelheid meer of min te leeren kennen bij een temperatuur, zóó laag, dat de proef zonder bepaald bezwaar kan worden gedaan. Want onder die omstandigheden zullen de storingen betrekkelijk begrensd zijn (men heeft bijv. 't oog op de vrijkomende energie bij ontleding), en zal men, langzamerhand in temperatuur stijgende, de ontledingssnelheid bijkans volkomen in zijn macht hebben.

Overzicht der gegevens van de tweede proef met hetzelfde product der bereiding n°. 22 (concentratie 200 gr. zilvernitraat), met 1.3955 gr. stof.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
1	48°	3 uur	0.0005 gr,	0.0005 gr.	10
2	49	2	0.0005	0.001	
3	53	3	0.0012	0.0022	
4	54	3	0.0019	0.0041	
5	53	3	0.0018	0.0059	
6	54	3	0.002	0.0079	
7	58	3	0.0013	0.0092	
8	54	3	0.0015	0.0107	
9	53	3	0.0014	0.0121	
10	54	3	0.0013	0.0134	
11	55	3	0.0011	0.0145	
12	54	3	0.0006	0.0151	
13	54	3	0.0007	0.0158	
14	55	3	0.0008	0.0166	
15	56	3	0.0015	0.0181	
16	55	3	0.0015	0.0196	
17	55	3	0.0011	0.0207	
18	57	3	0.0011	0.0218	
19	55	3	0.0012	0.023	
20	57	3	0.0011	0.0242	
21	56	3	0.0012	0.0254	
22	56	3	0.001	0.0264	
23	57	3	0.0013	0.0277	
24	57	3	0.0006	0.0283	
25	58	3	0.0005	0.0288	
26	57	3	0.0007	0.0295	
27	58	3	0.0008	0.0303	
28	57	3	0.0004	0.0307	
29	gew. temp. 22 dagen		0.0018	0.0325	
30	60	3	0.0011	0.0336	
31	60	3	0.0003	0.0339	
32	60	3	0.0002	0.0341	
33	62	3	0.0004	0.0345	
34	63	3	0.0003	0.0348	
35	64	3	0.0002	0.035	
36	65	3	0.0003	0.0353	
37	68	3	0.0005	0.0358	
38	69	3	0.0003	0.0361	
39	71	3	0.0009	0.037	

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
40	gew. temp. 55 dagen		0.0013	0.0383	
41	73		0.0005	0.0388	
42	73	3	0.0004	0.0392	
43	73	3	0.0001	0.0393	
44	76	3	0	0.0393	
45	78	3	0.0001	0.0394	
46	80	3	0.0002	0.0396	
47	81	3	0	0.0396	
48	82	3	0.0003	0.0399	
49	83	3	0.0001	0.04	
50	85	3	0.0006	0.0406	
51	85	3	0.0005	0.0411	
52	85	3	0.0005	0.0416	
53	86	3	0.0003	0.0419	
54	88	3	0.0005	0.0424	
55	87	3	0.0003	0.0427	
56	90	3	0.002	0.0447	
57	91	3	0.0016	0.0463	
58	85	3	0.0008	<u>0.0471</u>	2 O

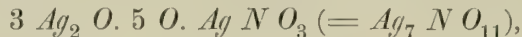
De hoeveelheid van 2 O is theoretisch die van 0.0468 gr., zoo-  
dat bij gevolg 0.0003 gr. te veel is uitgedreven.

*Opmerkingen naar aanleiding der tweede proef.* Uit de opgaven in de Tabel blijkt, dat, behoudens één uitzondering, 3 uur werd verhit bij de vereischte temperatuur. En, dat de temperatuur de twee eerste dagen wat lager was, wegens redenen die bekend zijn, maar om later betrekkelijk weinig te veranderen. Zooals vroeger werd opgemerkt, deed de toestel niet voldoende zijn plicht vooral in het eerste gedeelte der eerste proef, daarentegen liet dit bij de tweede proef zoo goed als niets te wenschen over. De inwendige druk was in de twee proeven wat grooter dan die der omgeving, omdat men zich bediende van een gashouder, en niet van een aspirator, ten einde minder kans te hebben, dat vochtige lucht indringe. Toch zou men niet durven beweren, dat de vochtigheid der omgevende lucht geheel afgesloten is geweest, want bij het uit elkander nemen van den toestel, is het wel niet te voorkomen, dat

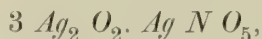
wat lucht indringt, en daarmede sporen van water, vooral daar de V-buis niet volkomen is afgekoeld bij het eindigen der proef. En, gelijk vroeger gezegd, bestaat er reden tot het vermoeden, dat een geringe hoeveelheid water tamelijk veel invloed kan uitoefenen op de ontledingssnelheid (namelijk op de hoeveelheid zuurstof in denzelfden tijd vrijkomende, b. v. bij eenzelfde temperatuur, enz.). Maar ook bij deze proef was het doeleinde de 5 O willekeurig achtereenvolgens te elimineeren, en thans bepaald 2 O (zie later).

Bij vergelijking der numerique uitkomsten, voor zooverre betreft de ontleding van de eerste met de tweede proef, valt dadelijk in 't oog, dat in de tweede proef de ontleding regelmatiger is verlopen (zie boven). Ook werd ter ontleding meer tijd vereischt (en wel in de eerste plaats bij het elimineeren van 1 O); maar wellicht is dit tevens toe te schrijven aan de bijkans volledige afwezigheid van water.

*Over de structuur van het peroxy-salpeterzuur zilver* (zie vervolg pag. 43). Zooals reeds werd gezegd in de Eerste Verhandeling, laat zich de zwarte zilverbinding analytisch teruggeven door de formule:



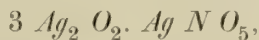
zijnde quantitatief bepaald zoowel zilveroxyde en zilvernitraat, als de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant). En deze gedeeltelijke structuurformule doet aanstonds denken aan de volgende structuur van het zwarte lichaam:



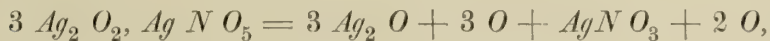
bijgevolg aan een *moleculaire* verbinding van zilverperoxyde:  $Ag_2 O_2$  en dioxy-salpeterzuur zilver:  $Ag N O_5$ . Dit zilverzout is te beschouwen als de zilverbinding van een zuur  $N O_5 H (= N O_4. O H)$  tot nog toe onbekend (dus van theoretischen aard). Het besluit, om thans deze structuurformule aan te nemen, al moge de geboorte hiervan nog wat ontijdig wezen, steunt vooral op het feit, dat 2 O of 3 O (der 5 O) betrekkelijk gemakkelijker worden vrijgemaakt. Men zegt „2 O of 3 O”, want men is het nog niet eens omtrent dit punt, te weten, of eerst 2 O dan wel 3 O, betrekkelijk gemakkelijker worden uitgedreven (van de 5 O) dan de overblijvende 3 O of 2 O. De uitkomsten van onder-



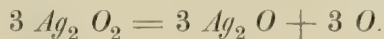
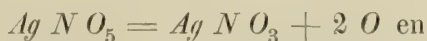
zoek nemen evenwel meer en meer een' vorm aan, die minder twijfel overlaat; toch zou men nu zich daaromtrent nog niet bepaald kunnen uitlaten. Dit is trouwens vrij onverschillig met 't oog op het voorgestelde doel, namelijk, of eerst 2 *O* of 3 *O* (der 5 *O*) gemakkelijker worden uitgedreven; de hoofdzaak toch is, te weten, of er aanleiding bestaat, om de 5 *O* in twee gedeelten te splitsen, lettende op de wijze van vrijmaking der 5 *O* („gemakkelijk vrijkomende zuurstof”), daarenboven in welke twee gedeelten; en dan meer als bijzaak, welke dezer het eerst wordt uitgedreven. Laat men dit laatste punt voor 't oogenblik rusten, dan komt men toch bijkans van zelf tot de componenten  $Ag_2 O_2$  en  $Ag N O_5$ , als zijnde deze naar het schijnt het meest aangewezen (zie later). En aangenomen, dat de zwarte kristallijne zilverterbinding deze twee moleculaire resten bevat, en dat bijgevolg de gedeeltelijke structuurformule zou wezen:



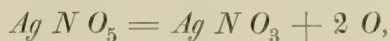
is gemakkelijk in te zien, dat een dergelijk lichaam aldus kan worden ontleed:



of achtereenvolgens:



Aannemende, dat in de eerste plaats wordt ontleed de moleculaire rest:

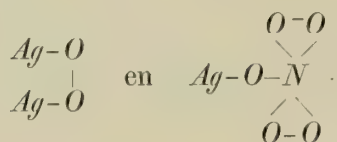


en vervolgens de tweede:



is dan in ieder geval het uitdrijven van 5 *O* („gemakkelijk vrijkomende zuurstof”) in twee fasen, op eenvoudige wijze voorgesteld. En er zou uit volgen (te weten uit deze aanname, ten deele

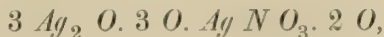
slechts gegrondvest op proefneming), dat het dioxy-salpeterzuur zilver  $Ag\ N\ O_5 (= N\ O_4 \cdot OAg)$  minder standvastig is dan het zilverperoxyde  $Ag_2\ O_2$ , dat, naar 't schijnt, niets bevreemdends zou hebben (zie later). Maar zij het nogmaals herinnerd, dat de gedeeltelijke structuurformule  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot Ag\ N\ O_5$  vooralsnog geen bepaalde theoretische waarde bezit. Toch zou men te vergeefs pogen, zich te onttrekken aan eenige beschouwingen van bespiegelanden aard, ten einde dieper door te dringen in de organisatie van het molecuul, zelfs vooral den weg van 't experiment volgende, zonder zich enig denkbeeld te vormen van de structuur; in ieder geval dient de veronderstelling als uitgangspunt, en om, zoo noodig, daarin wijzigingen te brengen. Met andere woorden, de betreffende structuur is wellicht een geheel andere, b. v. geen moleculaire, maar een atomistische (zie de Eerste Verhandeling). Ook is het ontstaan der gedeeltelijke structuurformule  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot Ag\ N\ O_5$  niet in tegenspraak met de valenties in den regel toegekend aan de atomen  $Ag$ ,  $N$  en  $O$ , namelijk die van  $Ag^I$ ,  $O^{II}$  en  $N^V$ . Want men heeft in affiniteiten voor het peroxyde van zilver  $Ag_2\ O_2$  en het dioxy-salpeterzuur zilver  $Ag\ N\ O_5$ :



De stabiliteit van een molecuul neemt in den regel af, naarmate het betreffende aantal atomen zuurstof toeneemt. Wanneer men dus de vraag stelt, welke dezer twee verbindingen de minst stabiele zal wezen, dan zou men daarvoor het dioxy-salpeterzuurzilver  $N\ O_3\ Ag$  kunnen aanwijzen, omdat  $N$  daarin met zuurstof grootendeels verzadigd optreedt en dit betreffende meer atomen zuurstof bevat dan het zilverperoxyde  $Ag_2\ O_2$ . Het zilveroxyde  $Ag_2\ O$ , dat terugblijft, nadat de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van de oorspronkelijke zwarte zilververbinding is uitgedreven (en het residu met water is uitgetrokken), schijnt stabielere te zijn dan het gewone zilveroxyde (later zal op dit punt worden teruggekomen).

Uitgaande van de formule;  $3\ Ag_2\ O \cdot Ag\ N\ O_5$ , moet wel een soort scheikundige evenwichtstoestand worden aangenomen tusschen  $3\ Ag_2\ O_2$  en  $Ag\ O_5\ N$ ; want de reactie als zoodanig schijnt niet direct te moeten leiden tot een verhouding als die van 3 tot 1 dezer resten van het molecuul  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot Ag\ N\ O_5$ . Ook schijnen de omstandigheden, waaronder de  $3\ O$  van  $3\ Ag_2\ O_2$  en de  $2\ O$  van

$Ag\ N\ O_5$  worden geëlimineerd, betrekkelijk niet veel te verschillen. Dit geëlimineerd worden is terug te geven door den vorm:



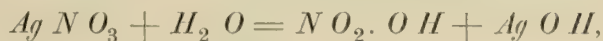
en men zou zich kunnen voorstellen, dat de 2  $O$  van  $Ag\ N\ O_5$  als 't ware een soort evenwicht maken met de 3  $O$  van  $3\ Ag_2\ O_2$  (zij dit een evenwicht vooral in thermodynamischen zin). In ieder geval, moet er een aanleiding zijn, dat 3  $Ag_2\ O_2$  zich vereenigen met  $Ag\ N\ O_5$ ; en deze kan geen andere wezen dan de neiging tot den toestand van evenwicht, die werd verbroken door den elektrischen stroom, en de *ionen* daardoor vrijgemaakt. Men heeft nog hoegenaamd niet te beschikken over de noodige gegevens, ten einde zich eenig duidelijk denkbeeld te vormen van zulk een evenwichtstoestand; maar in den grond is het wel niets anders dan een streven in 't algemeen naar *een maximum druk*, van intramoleculaire aard.

Het resultaat der electrolyse, is, gelijk bekend, de vorming van twee lichamen, namelijk het peroxy-salpeterzuur zilver:  $3\ Ag_2\ O_2.\ Ag\ N\ O_5$ , en zilver  $Ag.\ Ag$ . En, zooals men reeds deed opmerken in de Eerste Verhandeling <sup>1)</sup>, niet minder dan 6  $N\ O_3\ H$  (namelijk zes moleculen salpeterzuur) komen vrij op 1 mol. peroxy-salpeterzuur zilver gevormd:



als gevolg van het verbreken van den evenwichtstoestand, en de ionen, die tengevolge daarvan ontstaan.

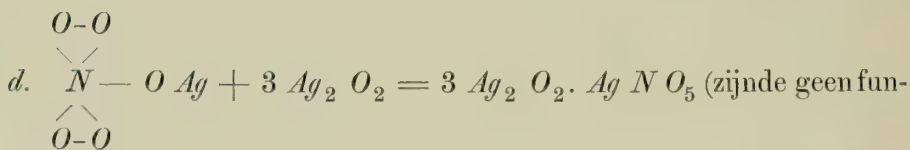
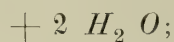
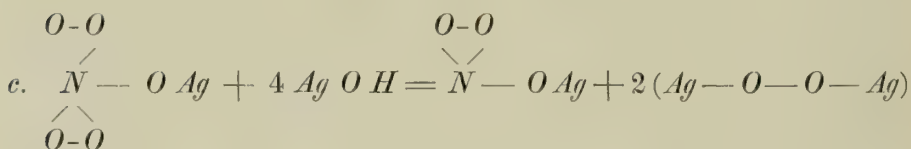
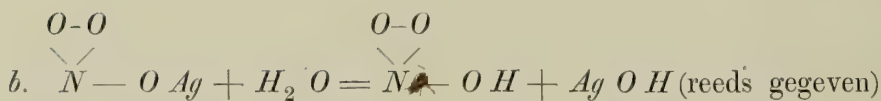
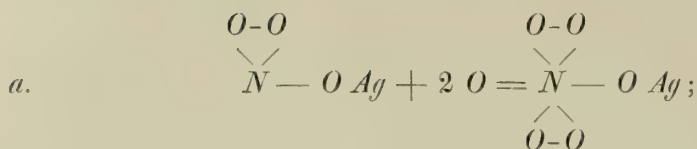
Men zou de electrolyse op verschillende wijze kunnen opvatten. Veronderstellen we eenvoudigheidshalve aanvankelijk, dat de eerste reactie (veelmeer een sommaire) is:



dan zou men drie fundamenteele reacties noodig hebben:

<sup>1)</sup> Zie Verh. der Kon. Akad. van Wetensch. (Eerste Sectie) Deel III. No 81 pag. 37.

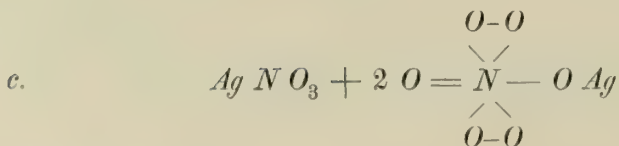
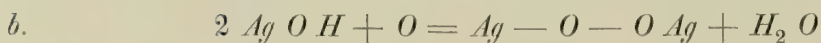
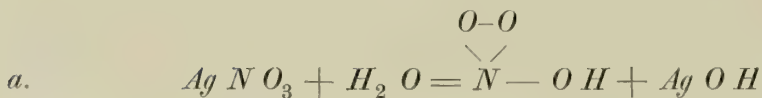
## I.



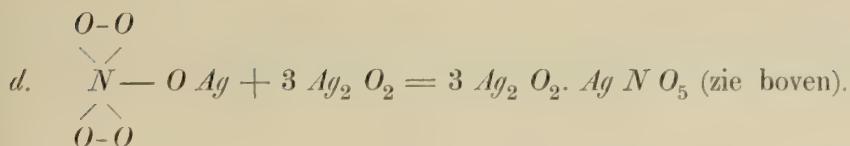
damenteele reactie).

Men kan dit trouwens ook anders voorstellen:

## II.



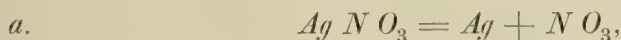




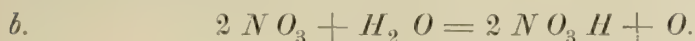
In de eerste reeks reacties laat men  $Ag_2 O_2$  zich vormen veeleer door een secundaire reactie; in de tweede reeks reacties daarentegen wordt het gemaakt met  $Ag O H$  (of wil men  $Ag_2 O$  en  $H_2 O$ , zooals bekend). Ofschoon het op 't oogenblik volkomen onmogelijk is, om zich in theoretischen zin een denkbeeld te vormen, dat meer of minder juist is, van hetgeen plaats heeft bij dit verbreken van den evenwichtstoestand, zou men betrekkelijk geneigd zijn, om zich aan de eerste voorstelling te houden (vooral, wanneer wordt aangenomen, dat aanvankelijk 2  $O$  (van de 5  $O$ ) worden vrijgemaakt, afstammende van den rest  $Ag N O_5$ , van het molecuul: 3  $Ag_2 O_2$ .  $Ag N O_5$ ; want de rest, die het eerst ontstaat, zal wel het gemakkelijkst worden ontleed).

Wat betreft de electrolyse, zoo moet wel als eerste reactie worden aangenomen de ontleding in de ionen:

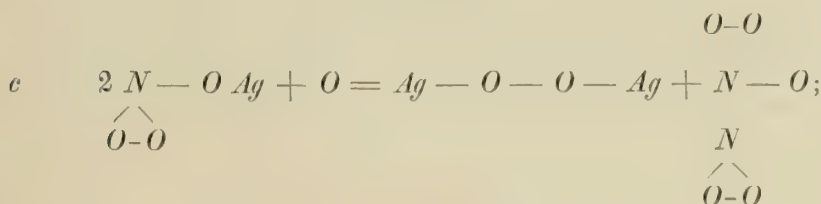
### III.

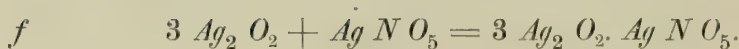
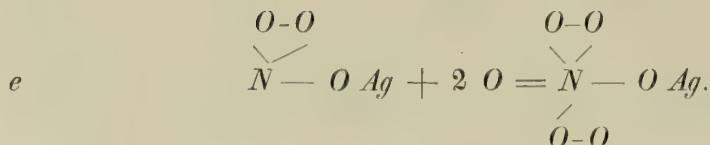
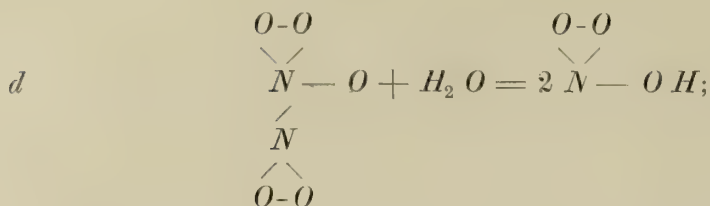


en dan volgt de reactie:



Aldus opgevat, is dit atoom  $O$  bij gevolg van *secondairen* aard, en de vrijkomende zuurstof ( $O O$ ) gedurende de proef, alhoewel in geringe hoeveelheid (en zoo ook in het product na bereiding) is *tertiair* (vroeger secundair genoemd). In dat geval heeft men geen  $Ag O H$  (zij dit  $Ag_2 O$  en  $H_2 O$ ), maar dit is ook geen vereischte, want men zou blijkbaar kunnen hebben de reacties:





Het gelijktijdig ontstaan van  $Ag_2 O_2$  en  $Ag N O_5$  schijnt bij den eersten oogopslag wel eenigszins bezwaarlijk aan te nemen; maar dit bezwaar is toch wellicht meer in schijn, want, zooals blijkt uit reactie *c* en *e*, kan zilvernitraat  $Ag N O_3$  met  $O$  dadelijk geven zoowel  $Ag_2 O_2$  als  $Ag N O_5$ . Een dezer twee reacties zal evenwel mogelijk de eerste moeten zijn, en zal dan diegene kunnen wezen, welke de *geringste* hoeveelheid zuurstof opneemt. Men heeft nu de verhouding voor:

het zilverperoxyde  $2 Ag N O_3$  en  $O$

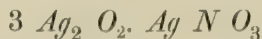
het dioxy-salpeterzuur zilver  $Ag N O_3$  en  $2 O$

of genomen op eenzelfde hoeveelheid zilvernitraat:

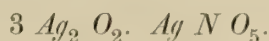
zilverperoxyde  $2 Ag N O_3$  en  $O$ ,

dioxy-salpeterzuur zilver  $2 Ag N O_3$  en  $4 O$ ,

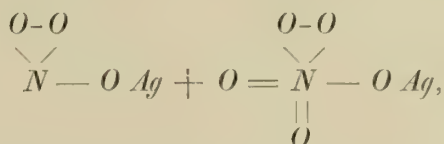
en de kans zou dus grooter kunnen zijn voor de vorming in de eerste plaats van zilverperoxyde  $Ag_2 O_2$  (zie evenwel pag. 29 bovenaan). Verondersteld, dat dit inderdaad het verloop is, en tevens, dat het zilversuperoxyde zich verbindt met zilvernitraat, b.v. tot:



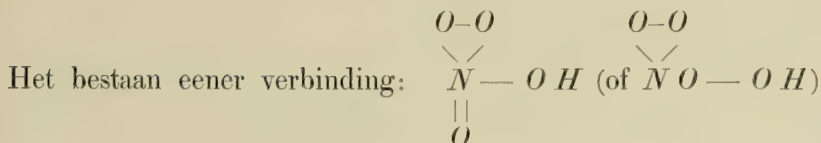
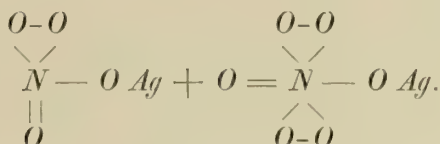
dan zou de rest  $Ag\ N\ O_3$  dezer moleculaire verbinding zich kunnen verzadigen met zuurstof, ten einde te doen ontstaan de verbinding:



Dit sluit meer of min in, aangezien alleen atomen  $O$  optreden, de aanvankelijke vorming van den rest  $Ag\ N\ O_3$  met 1  $O$ , dus van:



om ten slotte te doen ontstaan:



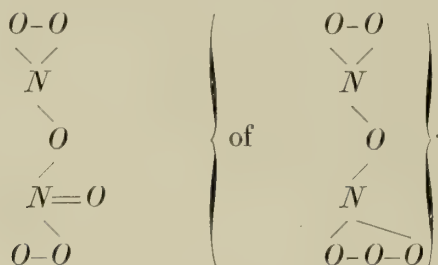
heeft niets bevreemdends naar het schijnt (het anhydride van dit zuur  $N\ O_4.\ O\ H$  zou bijgevolg zijn  $N_2\ O_7$ ).

Maar men wenschte liever niet langer den weg van bespiegeling in te slaan, die echter onmisbaar is, alvorens het onderwerp met het experiment te vervolgen. Want men moet een zekeren gedachten-gang in acht nemen, zal men meer of min kunnen rekenen op eenig noemenswaardig resultaat; een weg, die ten deele is gegrondvest op de wijze van ontleding, of veeleer op de wijze van eliminatie der 5 atomen „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (zie pag. 35).

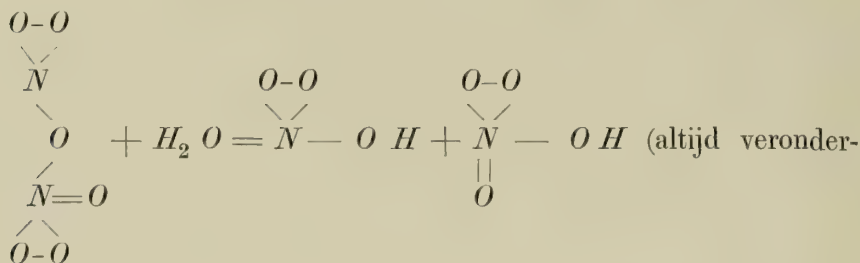
Over het zuur der formule  $N_2\ O_6$ . Zooals vroeger werd medegedeeld, <sup>1)</sup> heeft Berthelot met effluve-electriciteit een stikstofzuur

<sup>1)</sup> Zie Verh. der Kon. Akad. van Wet. (Eerste Sectie.) Deel III. No. 8, p. 40 (1896).

verkregen, geheeten „oversalpeterzuur”, van de formule  $N_2 O_6$ . De structuur van dit zuur, een anhydride, zou bij gevolg kunnen wezen b.v.:



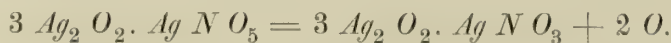
In de veronderstelling, dat dit lichaam wordt ontleed met water, zouden dan waarschijnlijk *twee* zuren ontstaan:



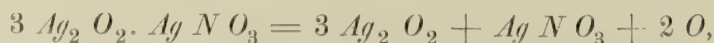
steld, dat dit laatste onder die omstandigheden niet wordt ontleed).

Als gemeld anhydride bestaat, dan zou dit met nog vele andere anhydriden het geval kunnen zijn (zie in verband daarmede het vroeger medegedeelde).

*Behandeling van het terugblijvende met water, nadat vooraf 2 O zijn uitgedreven van de 5 O („gemakkelijk vrijkomende zuurstof”).* Terwijl wordt verwezen naar het vroeger medegedeelde, is het voldoende te zeggen, dat de *eerste* ontledingsreactie wordt verondersteld de volgende te zijn:



daarlatende, of deze moleculaire verbinding (rechts) bestaat of niet, zoodat men in het laatste geval zou hebben:





en door het terugblijvende te behandelen met water, kan dan het zilvernitraat  $Ag\ N\ O_3$  worden opgelost en het zilverperoxyde  $Ag_2\ O_2$  *terugblijven*. Maar het was niet wel mogelijk, vooruit te zeggen, of het zilverperoxyde  $Ag_2\ O_2$  standvastig genoeg is, om onder zulke omstandigheden te bestaan (verondersteld, dat het geen moleculaire verbinding vormt:  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot Ag\ N\ O_3$ ), want dit superoxyde is tot nog toe onbekend (het lichaam van Ritter werd wel met dien naam bestempeld, maar, zooals bekend, is dit niet juist).

De daartoe ingeslagen weg, was deze. Het terugblijvende werd met water behandeld in de V-buis, waarin de 2 O waren uitgedreven (bij verwarming in het bad van kopervijlsel), bij een betrekkelijk *lage* temperatuur (zij dit ongeveer  $58^\circ$ ). Vervolgens was het zilvernitraat in hoeveelheid te bepalen op de wijze, zooals dit vroeger geschiedde, en te wegen het zilverperoxyde, na verdrijven van het water b. v. door een stroom droge lucht bij *gewone* temperatuur, tot het gewicht der V-buis (met het zilverperoxyde) hetzelfde gewicht behoudt. Daarna werd de V-buis verhit, beginnende b. v. bij  $40^\circ$ , en steeds hooger gaande, tot het gewicht niet meer veranderde. Maar men diende eigenlijk eerst te weten, wat de proef, waarvan sprake is, leert, want het bestaan eener verbinding van zilverperoxyde met zilvernitraat (zij dit  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot Ag\ N\ O_3$ ), zou reeds een beletsel zijn, wellicht te overkomen, maar in ieder geval meer of min niet zonder bezwaar. Ook zou mogelijk wezen, dat in verhouding zóóveel zilvernitraat wordt opgelost (bij behandeling van het terugblijvende met water, nadat de verbinding aanvankelijk was verhit; zie boven), als „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” was geëlimineerd. Een dusdanige uitkomst zou op de keuze der structuurformule veel invloed kunnen uitoefenen.

Het terugblijvende na uitdrijven van 2 O (zie p. 23), werd dus met water behandeld bij gewone temperatuur (in de V-buis), de oplossing afgeschonken, en vervolgens ingedampt op een waterbad in een schaalte, met de vereischte voorzorgen. Er werd verkregen 0.2878 gr. Maar een kleine hoeveelheid van het onoplosbare gedeelte werd medegevoerd (dat niet was te voorkomen), en daarom werd het terugblijvende nogmaals met water behandeld enz., hetwelk nu gaf 0.2543 gr. Thans met alcohol behandeld enz. (als bij vroegere proeven), bleef terug 0.2485 gr. *zilvernitraat*, of 17.8 proc. der oorspronkelijke zwarte kristallijne stof (de formule  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot N\ O_5\ Ag$  vordert 17.98 pet.). Het besluit is bijgevolg, dat na elimineeren van 2 O van het molecuul  $3\ Ag_2\ O_2 \cdot N\ O_5\ Ag$ , het water aan het terugblijvende *al het zilvernitraat* ontnemt, en dat in betrekkelijk

korten tijd (hetgeen niet het geval is, zooals vroeger werd aange-toond, met de oorspronkelijke verbinding).

Wat terugbleef na de tweede behandeling met water, had een gewicht van 0.0335 gr., en men heeft  $0.2878 \text{ gr.} - 0.2543 \text{ gr.} = 0.0335 \text{ gr.}$ , dat derhalve sluit. De behandeling met alcohol deed nog onopgelost blijven 0.0058 gr. ( $= 0.2543 \text{ gr.} - 0.2485 \text{ gr.}$ ). Het was met reden, dat men zich eerst bediende van alcohol, toen dit bepaald werd vereischt (ten einde het gewone zilveroxyde  $Ag_2 O$  te verwijderen), met 't oog op het zilverperoxyde, dat kon ontstaan zijn.

De V-buis met de teruggebleven stof, en een zekere hoeveelheid *water* (als gevolg der behandeling hiermede) werd aanvankelijk geplaatst in den toestel, waarvan men zich had bediend (tot het uitdrijven der 2 *O*), en een stroom droge lucht doorgevoerd bij gewone temperatuur, maar dit vereischte te veel tijd. De V-buis werd daarom geplaatst in een vacuum-exsiccator met zwavelzuur, dat gemakkelijk leidde tot het doeleinde. Toen het water blijkbaar was verdreven, liet men droge lucht in, om andermaal te vacueeren; het gewicht van het residu bedroeg 1.051 gr. Dezelfde bewerking herhalende, werd gevonden 1.0509 gr., welke hoeveelheid is aangenomen. Vervolgens werd de V-buis geplaatst in den toestel, en met langzamerhand stijgende temperatuur een droge luchtstroom zeer langzaam doorgevoerd.

---

Vervolg der proef met bereiding N° 22 en een hoeveelheid stof aanvankelijk van 1.3955 gr., zie pag. 21, *na uitdrijven van 2 O*, behandeling daarna met *water*, en drogen van het terugblijvende, zijnde dit 1.0509 gr. (zie hierboven).

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
59	41°	2 uur	0 gr.	0 gr.	
60	75	2	0.0002	0.0002	
61	85	2	0.0008	0.001	
62	95	3	0.0007	0.0017	
63	115	3	0.0055	0.0072	
64	135	2	0.046	0.0532	
65	150	2	0.0015	0.0547	
66	160	2	0.0007	0.0554	
67	170	2	0.0003	0.0557	
68	180	2	0.0006	0.0563	
69	190	2	0.0003	0.0566	
70	200	2	0.0005	0.0571	
71	210	2	0.0004	0.0575	
72	220	2	0.0002	0.0577	
73	230	2	0	0.0577 (zie pag. 48).	

Laat nogmaals worden opgemerkt, dat betrekkelijk veel tijd wordt vereischt, om de stof op de vereischte temperatuur te brengen.

Deze reeks is vervolgd tot en met de geheele ontleding van het zilver-oxyde  $Ag_2 O$ ; zie pag. 48.

*Over de samenstelling van het terugblijvende.* Uit het voorgaande volgt, dat 1.0509 gr. gaven 0.0577 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”. Wat terugblijft, is gewoon zilveroxyde  $Ag_2 O$ . Neemt men het verschil van 1.0509 gr. en 0.0577 gr., dan wordt gevonden:

$$\begin{array}{r}
 1.0509 \text{ gr. residu} \\
 0.0577 \text{ „ „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”} \\
 \hline
 0.9932 \text{ gr. zilveroxyde } Ag_2 O.
 \end{array}$$

Deze hoeveelheid van 0.9932 gr. zilveroxyde bevat 0.0685 gr. zuurstof en 0.9247 gr. zilver, dus is de samenstelling van het terugblijvende:

$$\begin{array}{r}
 0.0577 \text{ gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”} \\
 \quad \quad \quad \text{(oxygène excédant)} \\
 0.0685 \text{ „ zuurstof} \quad \left. \begin{array}{l} \text{van gewoon zilveroxyde} \\ \text{0.09247 „ zilver} \end{array} \right\} \quad Ag_2 O \\
 0.09247 \text{ „ zilver} \\
 \hline
 1.0509 \text{ gr. residu.}
 \end{array}$$

Bijgevolg is de samenstelling op 100 gew. d. residu:

	$Ag_2 O_2$ vordert
zilver 88 gew. d.	87.09 gew. d.
zuurstof 12 „	12.91 „
residu 100 gew. d.	100.— gew. d.

In formule gebracht, komt de samenstelling van het residu genoegzaam overeen met de formule  $Ag_2 O . 5 Ag_2 O_2$ ; die vordert 88.04 p.c. zilver en 11.96 p.c. zuurstof in gew. d. Maar meer dan waarschijnlijk is het residu een *mengsel* van  $Ag_2 O$  en  $Ag_2 O_2$ . Wellicht zou bij de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” nog kunnen gevoegd worden 0.0011 gr. (zie later pag. 48), dat voor het geheele zuurstofgehalte dan zou geven 12,11 proc.; en  $Ag_2 O . 6 Ag_2 O_2$  vordert slechts 12.09 proc. Men zou dan reeds zijn tusschen  $Ag_2 O . 6 Ag_2 O_2$  en  $Ag_2 O . 7 Ag_2 O_2$ .

Toen de massa, na uitdrijven van 2 O, werd behandeld met water, scheen het, dat een weinig gas vrijkwam. Aanvankelijk werd het als waarschijnlijk geacht, dat de poreuse massa (als gevolg van het uitdrijven van 2 O) bij het indringen van het water, de ingesloten lucht deed ontsnappen. Later zal genoegzaam blijken, dat er (zoowel in den aanvang bij het elimineeren van 2 O als) bij behandeling met water, eenig  $Ag_2 O$  kan gevormd worden, en wat zuurstof dientengevolge vrijkomen.

Gemeld zilverperoxyde is een ander dan dat van Berthelot <sup>1)</sup>, waarvoor werd gegeven de formule  $Ag_4 O_3 (= Ag_2 O . Ag_2 O_2)$ , dat reeds bij drogen bij gewone temperatuur wordt ontleed, terwijl het peroxyde, waarvan (boven) sprake was, betrekkelijk standvastig is (zie p. 35). Volgens Malvern Iles <sup>2)</sup> zou er een zilverperoxyde van de formule  $Ag_2 O_2$  ontstaan, en wel met *roode* kleur, indien een mengsel van kiezelzuur ( $Si O_2$ ) en zilvernitraat  $NO_3 Ag$  wordt verhit. Het peroxyde van zilver, ontstaan uit peroxy-salpeterzuur zilver, bezit geen roode kleur, maar veeleer die van graphiet; daar gelaten, dat een ontstaan onder dergelijke omstandigheden van een zilverperoxyde al zeer weinig kans zal hebben van te geschieden (bij een dusdanige reactie zal de temperatuur wel te hoog wezen voor het kunnen bestaan van een zilverperoxyde).

<sup>1)</sup> Dict. de Wurtz, Supplém. II. p. 362;

<sup>2)</sup> Dict. de Wurtz, l. c. (de oorspronkelijke Verhandeling in het: Eng. and Min. journ. 1884, 297, was niet ter beschikking).



Over het ontstaan van gewoon zilveroxyde  $Ag_2 O$ . Uit het medegedeelde volgt genoegzaam, dat de reactie:



is te beschouwen als een *primaire* reactie, en dat deze vergezeld gaat van een *secondaire* reactie met betrekking tot de vorming van gewoon zilveroxyde (wellicht te gelijkertijd geschiedende). Men zou kunnen aannemen, dat:

1° dit oxyde ( $Ag_2 O$ ) ontstaat bij behandeling van het residu (na elimineeren van  $2 O$ ), zijnde dan het mengsel van  $3 Ag_2 O_2$  en  $N O_3 Ag$ , met water (bij gewone temperatuur).

2° het oxyde ( $Ag_2 O$ ) ontstaat bij het elimineeren van  $2 O$ , dus bij verhitting, als gevolg eener *gedeeltelijke* ontleding van  $3 Ag_2 O_2$ , zonder medewerking van den mol. rest  $N O_5 Ag$ .

3° dit oxyde ( $Ag_2 O$ ) wordt gevormd bij verhitten als gevolg der reactie van een zekere hoeveelheid  $O$  (als zoodanig) afkomstig van  $N O_5 Ag$  op een  $O$  van  $Ag_2 O_2$  onder vorming van  $OO$  en  $Ag_2 O$ .

*Veronderstelling onder 1°.* De betrekkelijk groote mate van stabiliteit van het zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$ , maakt deze veronderstelling onwaarschijnlijk.

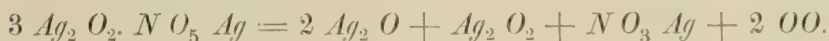
*Veronderstelling onder 2°.* Om dezelfde reden komt ook deze niet aannemenswaardig voor.

*Veronderstelling onder 3°* daartegen schijnt zich beter te leenen tot een geschikte verklaring, betreffende het ontstaan van eenig gewoon zilveroxyde  $Ag_2 O$ .

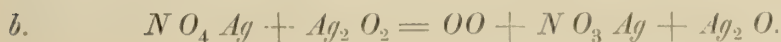
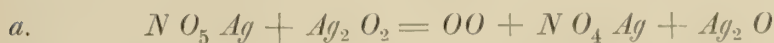
Men kan zich voorstellen, dat de *primaire* en *secondaire* reactie bij elimineeren van  $2 O$  zijn:



en (primaire reactie)

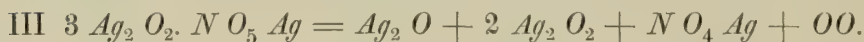
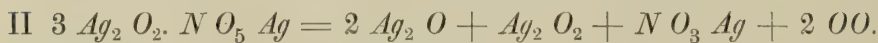
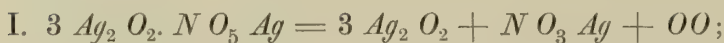


Het molecuul  $OO$  zou, in het laatste geval, in twee fasen kunnen ontstaan, te weten:

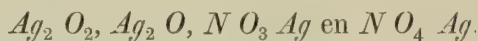


Ook is mogelijk, dat de secondaire reactie eindigt met de eerste phase *a*, tenminste gedeeltelijk.

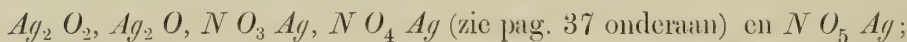
Er kan dus worden aangenomen, namelijk voor 't oogenblik, dat de ontleding zou kunnen geschieden overeenkomstig de drie vergelijkingen:



Veronderstellende, dat het elimineeren van 2 O geschiedt naar I en III, zou het residu (alvorens met water te zijn behandeld) bevatten:



En verondersteld, dat de ontleding plaats heeft volgens I en II, moet er wat van de oorspronkelijke stof (namelijk van  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2. \text{ N O}_5 \text{ Ag}$ ) *onontleed* zijn gebleven, want er waren niet meer dan 2 O op  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2. \text{ N O}_5 \text{ Ag}$  uitgedreven; en het residu (vóór de behandeling met water) is samengesteld uit:

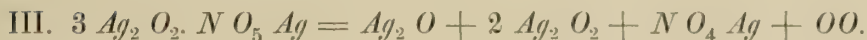
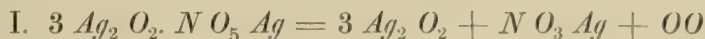


en hetzelfde zal zich voordoen indien I, II en III te gelijktijd optreden (zie later).

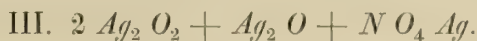
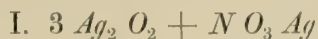
Het residu zal behandeld met water in dat geval (I en II) teruglaten  $\text{Ag}_2 \text{ O}_2$  en  $\text{Ag}_2 \text{ O}$ , terwijl  $\text{N O}_5 \text{ Ag}$  zal worden ontleed en zoo ook  $\text{N O}_4 \text{ Ag}$ , wellicht onder den invloed van  $\text{Ag}_2 \text{ O}_2$  aanvankelijk, onder vorming van een nieuwe hoeveelheid zilveroxyde  $\text{Ag}_2 \text{ O}$  (zie vroeger). Alhoewel  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2. \text{ N O}_5 \text{ Ag}$  zeer langzaam wordt ontleed onder den invloed van water, valt niet te ontkennen, dat de omstandigheden thans daartoe bijzonder gunstig zouden zijn, aangezien de massa porcus is, als gevolg van het ontwijken van 2 O (zie overigens met betrekking tot dit punt later). Ook kan het wezen, dat de ontleding alleen geschiedt volgens I en III; in dit geval heeft men evenzoo te doen met  $\text{N O}_4 \text{ Ag}$  (tot nog toe onbekend), dat zich wellicht *niet* verbindt met  $\text{Ag}_2 \text{ O}_2$ , en mogelijkerwijze oplosbaar is in water.

*Over de vorming van zilveroxyde  $\text{Ag}_2 \text{ O}$  meer in bijzonderheden.*

Ten einde het ontstaan hiervan duidelijker te maken, zullen de vergelijkingen I en III worden aangenomen, omdat dit het meest eenvoudige geval voorstelt, want volgens beide komt dezelfde hoeveelheid  $OO$  vrij op een gelijke hoeveelheid der oorspronkelijke stof:



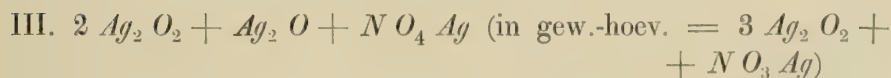
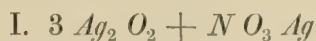
Indien 2  $O$  zijn geëlimineerd, blijft dus over volgens:



Verplaatst men 1  $O$  van  $N \text{ O}_4 \text{ Ag}$  op  $\text{Ag}_2 \text{ O}$ , dan blijkt, dat evenzoo aanwezig zijn (want er was ontstaan  $\text{Ag}_2 \text{ O}$ ):  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2 + N \text{ O}_3 \text{ Ag}$  (zie I), *waardoor niets wordt veranderd aan de gew.-hoev. van het mengsel*. Laat nu worden aangenomen, dat de volgende reactie plaats heeft, bij behandeling met water (zie III):



*Vóórdat* de massa wordt behandeld met water (na uitdrijven van 2  $O$ ) zal men dus hebben:



en *na* behandeling met water:



*In het water zijn dan opgelost*  $2 N \text{ O}_3 \text{ Ag}$ , en  $OO$  is uitgedreven (zie:  $N \text{ O}_4 \text{ Ag} + \text{Ag}_2 \text{ O}_2 = \text{Ag}_2 \text{ O} + N \text{ O}_3 \text{ Ag} + OO$ ).

Wordt de som genomen der producten van de twee reacties, dan wordt verkregen:

Vóór behand. I en III:  $6 Ag_2 O_2 + 2 NO_3 Ag$  (zijnde 1 O van  $NO_4 Ag$  met water geplaatst bij  $Ag_2 O$ , zie boven).

Na behand. I en III:  $4 Ag_2 O_2 + 2 Ag_2 O$ ,  
met water

en  $2 NO_3 Ag$  na verdampen der waterige oplossing. Trekt men  $2 NO_3 Ag$  af van  $6 Ag_2 O_2 + 2 NO_3 Ag$ , dan blijft bijgevolg over:

$$\begin{array}{r} 6 Ag_2 O_2 + 2 NO_3 Ag \\ \quad \quad \quad 2 NO_3 Ag \\ \hline 6 Ag_2 O_2 \end{array}$$

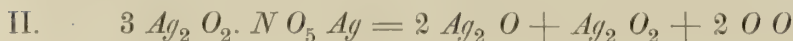
en door het verschil te nemen van  $6 Ag_2 O_2$  en de som van  $4 Ag_2 O_2 + 2 Ag_2 O$ , wordt erlangd:

$$\begin{array}{r} Ag_{12} O_{12} \\ Ag_{12} O_{10} \\ \hline 2 O \text{ (of } OO) \end{array}$$

zoowel uitdrukkende het verschil in samenstelling van  $Ag_2 O_2$  en het residu (genomen op dezelfde hoeveelheid zilver), als de hoeveelheid *zuurstof*, die vrijkomt bij behandeling der massa met water (zie vroeger).

Het kan duidelijk zijn, dat het slechts een *willekeurige* veronderstelling was, aan te nemen, dat naar I en III, 1 mol. zou worden ontleed; en dit werd alleen gedaan, om het eenvoudigste geval te nemen.

Uitgaande van vergelijkingen I en II, is het geheel meer ingewikkeld, zie p. 37 en 38. In de eerste plaats, zou de reactie:

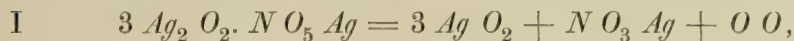


in twee fasen kunnen geschieden (zie p. 37 onderaan), zoowel bij verhitten der massa (bij het elimineeren van 2 O), als bij behandeling van het residu met water. Het komt tamelijk gewaagd voor als secundaire reactie vergelijking II aan te nemen, aangezien

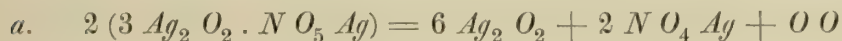


de oorspronkelijke verbinding zeer langzaam wordt ontleed onder den invloed van water (zie vroeger). Veeleer is de kans blijkbaar grooter, dat alleen de eerste phase (der twee phasen, zie pag. 37 onderaan) zich voordoet, of, anders gezegd, om als zoodanig (namelijk als vertegenwoordigende de secundaire reactie) vergelijking III te beschouwen. Maar, gelijk gezegd is, de omstandigheden ter ontleding van  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$  zijn zeer gunstig (zie p. 38). Daartegenover staat, echter, dat de verbinding  $N O_4 Ag$  betrekkelijk standvastiger zal wezen dan  $N O_5 Ag$  (zelfs moleculair verbonden met  $Ag_2 O_2$ ), en van  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$  zou een gedeelte onontleed blijven (zie p. 38). Ook wordt volgens de primaire reactie I (de meest overwegende), de oorspronkelijke verbinding geheel ontleed, en alleen  $N O_3 Ag$  gevormd.

Men wenschte nog te doen opmerken, dat vergelijking I, te weten:



zou kunnen wezen een sommaire vergelijking, aldus te splitsen:



*Een contrôle-berekening.* Er werd uitgegaan van 1.3955 gr. der zwarte kristallijne zilver verbinding (namelijk:  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$ ), en aangevangen met het elimineeren van 2 O (op 1 mol.); zij dit in gewicht 0.0471 gr. Bij gevolg blijft terug:

$$\begin{array}{r} 1.3955 \text{ gr.} \\ 0.0471 \text{ „} \\ \hline 1.3484 \text{ gr.} \end{array}$$

dat het mengsel zou kunnen zijn, waarvan boven sprake was, maar dan met de samenstellende stoffen in een andere verhouding. Bij behandeling van het residu met water, werd verwijderd 0.2878 gr. stof, zijnde zilvernitraat  $N O_3 Ag$  (en een zekere hoeveelheid zwarte stof, die met het water was medegevoerd (zie later). Derhalve blijft thans over:

$$\begin{array}{r} 1.3484 \text{ gr.} \\ 0.2878 \text{ „} \\ \hline 1.0606 \text{ gr.} \end{array}$$

In de V-buis werd evenwel gevonden 1.0509 gr., dus een verschil gevende van:

$$\begin{array}{r}
 1.0606 \text{ gr.} \\
 1.0509 \text{ gr.} \\
 \hline
 0.0097 \text{ gr.} \\
 \hline
 \end{array}$$

Dit verschil laat zich verklaren door de hoeveelheid *zuurstof*, die is vrijgekomen bij behandeling van het residu met *water*. En deze hoeveelheid zuurstof moet gelijk zijn aan het verschil in samenstelling tusschen het residu en het zilverbioxyde, zijnde dit laatste genomen in gelijke hoeveelheid als het residu (of beiden op dezelfde hoeveelheid zilver van het terugblijvende zilveroxyde  $Ag_2 O$ ).

De hoeveelheid zwarte stof met dat water medegevoerd, bedroeg 0.0355 gr. Daarin is *niet* begrepen de *geringe* hoeveelheid residu medegevoerd bij de tweede behandeling met water, en later verwijderd door gebruik te maken van alcohol; want deze hoeveelheid moest indirect worden bepaald, omdat de alcohol blijkbaar dit gedeelte van het residu had aangetast. Er wordt aangenomen, dat de hoeveelheid van 0.0355 gr. dezelfde samenstelling heeft als het overige in de V-buis teruggebleven; dat wel geoorloofd schijnt, indien men let op de betrekkelijk groote stabiliteit van het zilverperoxyde (of anders gezegd van het residu).

Doen we eerst opmerken, alvorens het onderwerp te vervolgen, dat boven medegedeelde uitkomst niet verandert door 0.0355 gr. te voegen bij 1.0509 gr. Want  $1.0509 \text{ gr.} + 0.0355 \text{ gr.} = 1.0844 \text{ gr.}$ , en door het verschil te nemen van:  $0.2878 \text{ gr.} - 0.0335 \text{ gr.} = 0.2543 \text{ gr.}$ , en van  $1.3484 \text{ gr.} - 0.2543 \text{ gr.} = 1.0941 \text{ gr.}$ , vindt men:  $1.0941 \text{ gr.} - 1.0840 \text{ gr.} = 0.0097 \text{ gr.}$  als deficit, zooals boven.

Laat thans dit verlies van 0.0097 gr. worden getoetst. De hoeveelheid van 0.0335 gr. residu, met het water medegevoerd, had kunnen geven 0.0018 gr. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant), zie de gedane veronderstelling hierboven, en dus is de totale hoeveelheid  $0.0577 \text{ gr.} + 0.0018 \text{ gr.} = 0.0595 \text{ gr.}$  „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” van het residu (na aanvankelijk uitdrijven van 2 O, en behandeling der massa daarna met water), afstammende van  $1.0509 \text{ gr.} + 0.0335 \text{ gr.} = 1.0844 \text{ gr.}$  residu. Een hoeveelheid van 1.0844 gr. zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$  zou aan „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” vorderen 0.07 gr., dus met 0.3595 gr. een verschil gevende van  $0.07 \text{ gr.} - 0.0595 \text{ gr.} = 0.0105 \text{ gr.}$

en het deficit boven was 0.0097 gr., derhalve een te veel gevende van 0.0105 gr. — 0.0097 gr. = 0.0008 gr., zij dit van 1 milligr.

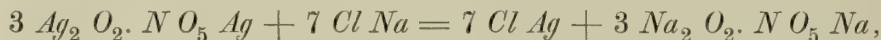
Men zou nog de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” bij behandeling der massa met water, aldus kunnen beschouwen. De hoeveelheid oorspronkelijke stof (zij deze:  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$ ) bedroeg 1.3955 gr., dat voor 5 O „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” geeft 0.117 gr. aan zuurstof. Na uitdrijven aanvankelijk van 2 O, blijft dus over voor de andere 3 O: 1.117 gr. — 0.0468 gr. = 0.0702 gr. (eigentlich was 0.0471 gr. uitgedreven). Er werd gevonden 0.0595 gr., en dus heeft men een verschil van 0.0702 gr. — 0.0595 gr. = 0.0107 gr. (zie boven 0.0105 gr.), vertegenwoordigende de hoeveelheid zuurstof vrijgekomen bij behandeling van de massa met water. In geval deze zuurstof niet ware vrijgekomen, zou het residu bijkans volkomen de samenstelling hebben van het zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$ ; en het is zoo goed als zeker, als gevolg van een secundaire reactie (die men theoretisch gezegd, zou kunnen buitensluiten), dat het niet zoo is.

*De verkregen uitkomsten in verband met de formule der verbinding:  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$ .* De vorming of liever de afzondering van een zilverperoxyde, zij dit  $Ag_2 O_2$  (door aanvankelijk 2 O te elimineeren op 1 mol., en daarna het terugblijvende te behandelen met water) geeft grooten steun aan deze formule, welke voorloopig was aangenomen. Want, verondersteld eens, dat dit lichaam is een atomistische verbinding, derhalve alle atomen door affiniteiten aan elkander zijn verbonden, dan zou men de vorming van betrekkelijk meer zilveroxyde  $Ag_2 O$  mogen verwachten, als gevolg eener herleiding onder vorming van zuurstof OO. Maar indien men te doen heeft met een moleculaire verbinding, dan schijnt het duidelijk, dat de moleculaire rest  $N O_5 Ag$  zich meer bevindt in een geïsoleerden toestand.

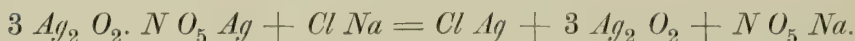
*Over oxy-salpeterzuren.* Indien het bestaan wordt aangenomen van de verbinding  $N O_5 Ag$ , zij het dan ook vereenigd met  $Ag_2 O_2$ , en een mogelijk optreden der verbinding  $N O_4 Ag$  (voor de vorming waarvan zich teekenen schijnen voor te doen) dan zouden de vrije zuren dezer zouten bijgevolg zijn  $N O_5 H$  en  $N O_4 H$ , en de anhydriden  $N_2 O_9$  en  $N_2 O_7$ . Het is wel mogelijk, dat de verbinding  $N_2 O_6$  van Berthelot <sup>1)</sup> is:  $N_2 O_6 = \frac{1}{2} (N_2 O_5 \cdot N_2 O_7)$  of een mengsel dezer anhydriden; zie pag. 31.

<sup>1)</sup> Zie: „Verh. der Kon. Akad. v. W. Eerste Sectie. Deel III No 8. p. 40.

Over middelen, om het peroxy-salpeterzuur zilver of het bioxy-salpeterzuur zilver in een andere overeenkomstige verbinding om te zetten. Het zou niet zonder betekenis zijn, indien men het peroxy-salpeterzuur zilver  $N Ag_7 O_{11}$ , zij dit  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$ , of alleen den rest dezer verbinding, verondersteld te wezen een moleculaire, namelijk  $N O_5 Ag$ , b. v. zou kunnen omzetten in een natriumverbinding. Zoo kan verondersteld worden, dat de zwarte verbinding met chloornatrium geeft:

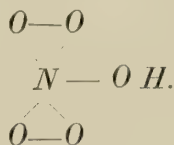


of slechts:



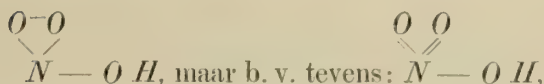
Mogelijk bestaat  $3 Na_2 O_2 \cdot N O_5 Na$ , en is dit oplosbaar in water, en als gevolg daarvan meer geschikt tot een strenger onderzoek dan het geval is met een onoplosbaar lichaam, zooals het peroxy-salpeterzuur zilver. Maar gewichtiger zou het zijn, indien het zilverbioxyde zou kunnen afgezonderd worden, en alleen het bioxy-salpeterzuur zilver omgezet in de overeenkomstige natriumverbinding (verondersteld zijnde, dat die twee zich niet met elkander verbinden; ook zou een andere gedeeltelijke substitutie van  $Ag$  door  $Na$  niet van belang ontbloot zijn). Mogelijk is tevens, in het geval hierboven gesteld, dat  $3 Na_2 O_2$  geen verbinding aangaat met  $N O_5 Na$ . Men wenschte evenwel hierbij niet langer stil te staan, teneinde het gebied van onderstellingen niet verder te betreden; maar daarvan uitgaande, dat  $Ag$  en  $Na$  isomorph zijn, is het niet te gewaagd, om hunne analogie in vele verbindingen aan te nemen.

Vervolg (zie pag. 24) betreffende de structuur van peroxy-salpeterzuur zilver en bioxy-salpeterzuur zilver. Aan bioxy-salpeterzuur zilver (een hypothetisch lichaam) was tot formule gegeven:



Salpeterzuur  $N O_3 \cdot O H$  laat zich schrijven, zooals bekend:



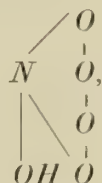


het atoom  $N$  zijnde  $N^{\text{III}}$  en  $N^{\text{V}}$ .

In 't algemeen stemt een maximum van verzadiging in affiniteiten niet altijd met een maximum van stabiliteit, of dat, in den regel, wel op hetzelfde zal neêrkomen, niet met een minimum aan potentiëele energie. Dit is b. v. het geval met bioxy-salpeterzuur, of liever met het zilverzout, zich bevindende in een labielen toestand van evenwicht, terwijl het atoom  $N$  zich in het molecuul bevindt als  $N^{\text{V}}$ . Bij gewone temperatuur zal het vrije zuur  $N O_4. O H$  wel niet kunnen bestaan, noch wellicht zijn zilverzout. In het molecuul dat ons bezighoudt, zou ook het zilverzout in moleculaire verbinding zijn met  $3 Ag_2 O_2$ , waardoor de stabiliteit wel zal bevorderd worden, en in de eerste plaats van  $N O_5 Ag$ ; trouwens om redenen die onbekend zijn. De aard der atomen neemt een belangrijke plaats in bij het verzadigings-spel in affiniteiten en de stabiliteit; en de stikstof  $N$  behoort tot de grondstoffen, bij wie de niet-verzadigde verbindingen over 't algemeen meer stabiel zijn. Voor het salpeter-

zuur neemt men dan ook veelal  $\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{O H} \end{array}$  (en b.v. niet:  $N-OH$ ); maar in het dioxy-salpeterzuur zou de stikstof vijfwaardig zijn:  $N^{\text{V}}$  (zie ook later).

Formules als b. v.:



worden voorbijgegaan, als wel van geen belang zijnde; het doel toch eener structuurformule is geen ander dan een zoo eenvoudig mogelijk beeld te geven der bestaande kennis van het lichaam. Tot nog toe mislukte dan ook iedere poging, om het lichaam van Ritter als een atomistische verbinding voor te stellen. En het zal ook wel zeer moeilijk vallen, een dergelijke formule toe te kennen aan een molecuul van den vorm  $N O_{11} Ag_7$ . Ook schijnt de logica, in

een dergelijk geval als ons bezighoudt, te vorderen, om de formule van het molecuul, namelijk  $N O_{11} Ag_7$ , te ontleden in moleculaire resten (dus niet in atomistische), of anders gezegd, om een formule samentestellen, die beantwoordt aan een zoogenaamde *moleculaire* verbinding. En daartoe is gekozen:  $Ag_2 O_2$  en  $N O_5 Ag$ , zij dit:

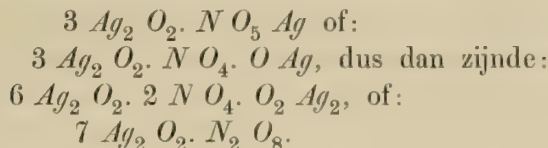
$3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag (= 2 Ag_3 O_4 \cdot N O_3 Ag = Ag_2 O, 2 Ag_2 O_3 \cdot N O_4 Ag = \text{enz.})$ , waarin  $N^v$ ,  $O^{II}$  en  $Ag^I$  (zie vroeger  $N$  als  $N^{III}$ ). Een moleculaire rest  $Ag_2 O_3$  zou kunnen worden teruggegeven door  $Ag - O - O - O - Ag$ ; maar een dergelijke structuur schijnt, minstens genomen, weinig waarschijnlijk. Om een rest  $Ag_3 O_4$  aan te nemen, zou nog minder wenschelijk zijn, naar 't voorkomt, en ook niet in overeenstemming te brengen met gezegde atomiciteiten, in 't algemeen aangenomen, en waarvan wel niet moet worden afgeweken tenzij in de grootste noodzakelijkheid. Zoo bestaat er b.v. reden, om aan te nemen, dat zilver isomorph is met natrium.<sup>1)</sup> Ook schijnt het meerendeel der zilververbindingen te wijzen op een monovalent zijn. Wat betreft zuurstof, dat is wat anders, maar men moet zooveel mogelijk een minimum atomiciteit aannemen; en de feiten moeten er toe dwingen, om een grootere atomiciteit te kiezen, alvorens zich op dien weg te begeven. In het geval, dat ons bezighoudt, kan men zich bedienen, ten minste voor 't oogenblik, van de valentiën, die gewoonlijk worden genomen (zie hierboven), en van de moleculair-formule  $3 Ag_2 O_2 \cdot Ag N O_5$ . Veeleer heeft men zich te houden aan het experiment, gesteund door een weinig theorie, zal een onderwerp zich eenigermate kunnen ontwikkelen. Het is trouwens een te weinig betreden gebied, om zich grondig in te kunnen laten met de structuur. En als men tot grondslag neemt de structuur-formule  $3 Ag_2 O_2 \cdot Ag N O_5$ , dan is dit, omdat deze bijkans niets kunstmatigs heeft in de opvatting; en in ieder geval wel te gebruiken als uitgangspunt, terwijl een grondslag geacht kan worden onmisbaar te zijn.

Zoowel  $Ag_2 O_2$  als  $Ag N O_5$  zullen wel endothermisch zijn, en dus in dit opzicht behooren tot dezelfde categorie van verbindingen.

Zij eens verondersteld, dat men al het zilver wil brengen onder den vorm van  $Ag_2 O_2$ , in de structuurformule der zwarte zilververbinding, dan zou b.v. moeten worden aangevangen met de formule <sup>2)</sup> te verdubbelen:

<sup>1)</sup> Zie b.v. het Rec. d. T. Ch. T. XIV. p. 347 (1895).

<sup>2)</sup> Zie deze Verhandeling p. 51.



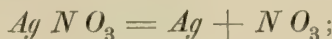
De rest  $\text{N}_2 \text{ O}_8$  heeft, zoo het schijnt, uit een theoretisch oogpunt niets, dat aantrekt; en men laat dan ook na, ten minste voor 't oogenblik, op die wijze het molecuul op te bouwen.

Aan den rest  $\text{N O}_5 \text{ Ag}$  werd tot nog toe, zie pag. 44, de structuurformule  $\text{N O}_4 \cdot \text{ O Ag}$  gegeven. Maar deze zou ook kunnen beschouwd

worden, als te zijn  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{N-O-O-O-Ag}$  (en dus het zuur in

vrijen staat:  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{N-O-O-O-H}$ ). Men wenschte hierop alleen de aandacht te vestigen, zonder meer.

*Over het ontstaan der verbinding  $\text{Ag N O}_5$  in verband met de electrolyse.* Als structuurformule wordt weder genomen  $3 \text{ Ag}_2 \text{ O}_2 \cdot \text{ Ag N O}_5$ . De eerste reactie, welke plaats vindt, kon zijn die van (zie deze Verhandeling p. 29):



de tweede:



en eerst dan begint de vorming van het peroxyde van zilver  $\text{Ag}_2 \text{ O}_2$  en van het bioxy-salpeterzuur zilver  $\text{Ag N O}_5$ . De aanwezigheid van vrij salpeterzuur, kan niet anders dan van invloed zijn. Maar ook hier is, als in dergelijke gevallen, een streven naar een toestand van evenwicht bepaald door hoeveelheid en intensiteit der aangewende energie, met de hoeveelheid en hoedanigheid der aanwezige stoffen. Er werd gebruik gemaakt <sup>1)</sup> van een betrekkelijk zeer groot reservoir, ten einde zich zooveel mogelijk te onttrekken aan den invloed van het vrije salpeterzuur, dat het gevormde zwarte lichaam tracht te ontleden. Het zilverzout van een zuur  $\text{N O}_4 \cdot \text{ O H}$ ,

<sup>1)</sup> Zie de Tweede Verhandeling: Verhand. der Kon. Akad. v. W. Eerste Sectie Dl. V. N<sup>o</sup> 1, p. 33.

als wel sterker zijnde dan  $N O_2$ .  $O H$ , gelijk b. v.  $S O_4 H_2$  tegenover  $S O_3 H_2$ , zal echter kunnen bestaan in bijzijn van een zekere hoeveelheid vrij salpeterzuur. Maar dit sluit niet uit, dat de moleculaire verbinding  $3 Ag_2 O_2$ .  $Ag N O_5$  het meest stabiel zal wezen bij afwezigheid van vrij salpeterzuur (onder overigens gelijke omstandigheden), want dit salpeterzuur tracht zonder twijfel zuurstof te doen vrijkomen uit zilver-peroxyde, en zilvernitraat  $Ag N O_3$  te vormen.

**Vervolg van de tabel op pag. 22 en 35.**

Over het zilveroxyde  $Ag_2 O$  afgeleid van de zwarte kristallijne verbinding. Zooals blijkt uit het Tweede Gedeelte der Tabel (zie pag. 35), werd een constant gewicht verkregen bij  $230^\circ$ , en daaruit besloten, dat er gedaan was met de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant). Maar de proef vervolgende, werd *aanvankelijk* gevonden (zie later):

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
74	$240^\circ$	2	0.0003 gr.		
75	250	2	0.0001	0.0004 gr.	
76	260	2	0.0003	0.0007	
77	270	2	0.0004	0.0011	
78	280	2	0	0.0011	
79	290	2	0	0.0011	

Men was aanvankelijk van meening, dat deze afname in gewicht van 0.0011 gr. niet moest gevoegd worden bij de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant), maar dit is wellicht niet zoo dadelijk te zeggen. Later vooral zal blijken, dat deze hoeveelheid er misschien wel toe behoort.

Thans werd verhit (als altijd in een zeer langzamen stroom van lucht) tot de ontleding volkomen was, en derhalve het zilveroxyde  $Ag_2 O$  was herleid tot *zilver*, zoodat ten slotte het residu was zilver, en dat alles *in dezelfde buis*.



<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
80	300°	0.0005 gr.		
81	310	0.0034	0.0039 gr.	
82	320	0.0083	0.0122	
83	330	0.017	0.0292	
84	340	0.0368	0.066	
85	350	0.002	0.068	
86	360	0	0.068	

Er bleef aanvankelijk in de buis 0.9921 gr. zilveroxyde  $Ag_2 O$  (zie pag. 35 waar, toen terecht, staat opgegeven 0.9932 gr., maar 0.9932 gr. — 0.0011 gr. = 0.9921 gr.), en deze hoeveelheid zilveroxyde gaf dus achtereenvolgens aan zuurstof 0.068 gr. (zie de Tabel); terwijl de theorie vordert 0.0684 gr. Of berekend op 100 gew. d. zilveroxyde, heeft men:

	gevonden:	$Ag_2 O$ vordert:
zilver	93.15	93.1
zuurstof	6.85	6.9
100.— gew. d.		100.— gew. d.

Het zilveroxyde  $Ag_2 O$  heeft gelijke kleur als het zilverperoxyde, te weten die van graphiet (terwijl de oorspronkelijke kristalvorm was bewaard gebleven, en de massa nog eenigen glans had behouden).

In dezelfde buis zijn bijgevolg aanvankelijk 2  $O(OO)$  van de zwarte verbinding uitgedreven; de massa is daarna bevrijd van het zilvernitraat  $N O_3 Ag$ , en gedroogd zijnde, werd het terugblijvende, wel waarschijnlijk zilverbioxyde  $Ag_2 O_2$  (vermengd met eenig zilveroxyde  $Ag_2 O$ ), dusdanig ontleed, dat er alleen zilveroxyde  $Ag_2 O$  terugbleef (alle 5  $O$  waren dus uitgedreven). Ten slotte werd het zilveroxyde  $Ag_2 O$  ontleed in dezelfde buis, en bleef *zilver* terug. In dezelfde buis werd dus het peroxy-salpeterzuur zilver ontleed op een wijze, dat men eindigde met zilver te hebben, en dat wel, met den oorspronkelijken kristalvorm, vrij wel behouden.

Uit de Tabel volgt (zie bijv. het laatste gedeelte hierboven), dat achtereenvolgens 86 maal werd verhit, hetgeen 86 dagen in beslag nam bij het doen dezer proef (en met hare vacantes medegerekend

ongeveer 200 dagen). Het is duidelijk, dat, zooveel mogelijk, de vereischte voorzorgsmaatregelen werden in acht genomen betreffende de verschillende manipulaties bij deze proef van langen adem; gelijk trouwens tevens geschiedde in de reeks der voorgaande proeven.

*Supplement tot de geschiedenis van het peroxy-salpeterzuur zilver.*  
In de Tweede Verhandeling <sup>1)</sup> werd in 't kort de geschiedenis en de litteratuur gegeven van het onderwerp, dat ons bezighoudt, en men wenschte dit aan te vullen naar aanleiding van een studie dat-aangaande van de zijde van Ot. Sûlc <sup>2)</sup>, eenige maanden na onze Eerste Verhandeling aangeboden. Het verschil tusschen de uitkomsten van den schrijver en die in dit Recueil medegedeeld, heeft in de eerste plaats betrekking op de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant), waarvan de bepaling zooveel bezwaren opleverde. Gemelde scheikundige geeft voor de zuurstof een gehalte, dat merkbaar verschilt van de analytische uitkomsten hier verkregen, daar het gemiddelde ongeveer bedraagt 7.7 p. c., in plaats van 8.46 (zijnde de theoretische hoeveelheid beantwoordende aan de aangenomen formule ter dezer plaatse, en, reeds in de Eerste Verhandeling, overeenstemmende met de analyses), dat noodwendig van invloed is op de keuze der formule door den schrijver. Om redenen, die hier niet zullen medegedeeld worden, helde deze scheikundige aanvankelijk over tot de moleculair-formule  $Ag_7 N O_{11}$ . Maar, ten einde uitdrukking te geven aan gezegde hoeveelheid van 7.7 p. c. „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant), moet naar schrijver de  $O_{11}$  aldus worden verdeeld:  $O_{11} = O_{6\frac{1}{2}} + O_{4\frac{1}{2}}$ , zoodat dan de formule zou worden:  $Ag_7 N O_{6\frac{1}{2}} \cdot O_{4\frac{1}{2}}$  ( $= Ag_7 N O_{11}$ ). Met andere woorden, er moet met 2 worden vermenigvuldigd, zoodat men verkrijgt:

<sup>1)</sup> Zie: Verh. d. Kon. Akad. v. Wetensch. Eerste Sectie. Deel V. No. 1, p. 34.

<sup>2)</sup> Onze Eerste Verhandeling werd den 28sten September 1895 (zie Verh. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Deel III No 8, p. 3) aangeboden in de Kon. Akad. v. W. te Amsterdam. In kennis gekomen, dat een Verhandeling over hetzelfde onderwerp was ingezonden den 20sten Februari 1896 aan de Redactie van het „Zeitschr. f. Anorg. Ch., tot stand gebracht door Gerhard Krüss, zie: Bd. XI. Heft 4, door Ot. Sûlc, werd een exemplaar van gezegde Eerste Verhandeling gezonden aan den Hoofredacteur Dr. Richard Lorenz te Göttingen, den 13den Maart 1896. De Verhandeling van Sûlc werd in gemeld Tijdschrift gedrukt den 9den Mei 1896, zie l.c. Bd. XI, Heft 2 S. 89 (de Verhandeling werd ingezonden den 20sten Februari 1896; l.c. Bd. XIII Heft 2. S. 89 staat 18 Januari 1896), zijnde den 6den December 1895 aangeboden in de „Société royale des sciences” van Bohemen te Praag (Zie l.c. Bd. XII. Heft 2. S. 89). Een Tweede Verhandeling werd gegeven door Sûlc in het „Zeitsch. f. Anorg. Ch. Bd. XII. Heft 3. S. 180 (6 Juni 1896), bij de Redactie ingekomen den 16den Maart 1896; zie hierover in deze Verhandeling p. 50.

$2 (Ag_7 N O_{6\frac{1}{2}} O_{4\frac{1}{2}}) = Ag_{14} N_2 O_{22} = Ag_{14} N_2 O_{13} \cdot O_9$  (zijnde  $O_9$  dan de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant). Later heeft de schrijver evenwel een andere formule aangenomen, namelijk  $Ag_{14} N_2 O_{21}$ , (dus  $= Ag_{14} N_2 O_{22} - O$ ), en verdeelt deze aldus:  $7 Ag_2 O_2 \cdot N_2 O_7$ , nog genoegzaam beantwoordende aan de analytische gegevens van den schrijver:

	gevonden: $Ag_{14} N_2 O_{22}$	vordert: $Ag_{14} N_2 O_{21}$	eischt:
zilver	79.9	79.9	80.58
stikstof	1.4	1.49	1.5
vrijkomende			
zuurstof (bij 155°)	7.69	7.61 (voor $O_9$ )	7.69 (voor $O_9$ ).

De schrijver neemt aan, afwezigheid van water in het zwarte lichaam; maar er wordt niet medegedeeld, dat dit door een directe bepaling werd nagegaan. Ook maakt gemelde scheikundige (als andere onderzoekers) melding (in zijn eerste Mededeeling) van een soort uiteenvallen van het zwarte lichaam, na geruimen tijd te zijn bewaard geweest. De verbinding verviel wel niet tot poeder (zooals het geval was bij andere waarnemers), maar in ieder geval in kleine stukken, terwijl daarmee was verdwenen de glans, die zich oorspronkelijk voordeed. Gelijk reeds eenige malen werd medegedeeld, werd door ons niets van dien aard waargenomen; integendeel behielden de verschillende preparaten den glans, en de samenhang bleef volkomen bewaard. Ook het verlies in gewicht was in 't algemeen zeer gering. Zoo (om maar eens een voorbeeld te nemen onder vele), verloor een product in 5 maanden op 1 gr., in gewicht 0.0008 gr., en van eenige verandering overigens, van welken aard ook, was niets waar te nemen. De door ons gevolgde bereidingswijze verschilde overigens meer of min van die door andere waarnemers gevolgd, en was zóódanig ingericht, dat de kans zeer groot was, om een scheikundig zuiver product te bekomen <sup>1)</sup>; en een dergelijk preparaat zal wel minder neiging vertoonen zelfontleding te ondergaan, en dat is het geval met ons lichaam (dikwerf gemaakt met oplossingen van verschillende concentratie). Maar dit punt nog daarlatende, schijnt het (in verband met de hoeveelheid zilver en stikstof gevonden), dat de bepaling van „gemakkelijk vrijkomende zuurstof” (oxygène excédant) te lage cijfers gaf. Ook had Sülc zelf aanvankelijk geen groot vertrouwen in zijn uitkomsten dienaangaande. Bij het volgen der

<sup>1)</sup> Zie Verhand. d. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Deel III. No 8. p. 5; l. c. D. V. No 1, p. 33.



methode, reeds aangegeven in de Eerste Verhandeling, en onder betere omstandigheden toegepast in de volgende Mededeeling <sup>1)</sup>, verkreeg men weinig uiteenlopende uitkomsten, met betrekking tot de „gemakkelijk vrijkomende zuurstof”, dat niet anders dan vertrouwen kan inboezemen; terwijl de verkregen getallenwaarden in een zeer gewenschte harmonie zijn met waarden voor de andere samenstellende bestanddeelen gevonden, en de voorgestelde formule. En men is dan ook van meening, dat, tenminste voor het oogeblik, de formule  $Ag_7 N O_{11}$  ( $= 3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$ ) is aan te nemen, als beantwoordende aan de uitkomsten van tal van analyses, daarenboven in vele gevallen op velerlei wijzen gewijzigd. Ook wil het voorkomen, dat een structuurformule als b. v. die van  $7 Ag_2 O_2 \cdot N_2 O_7$ , theoretisch niet beantwoordt aan de uitkomsten van onderzoek, vooral in deze Verhandeling ontwikkeld.

Zoowel de proeven, die werden medegedeeld in deze Verhandeling, als de theoretische beschouwingen daarin opgenomen, schijnen te mogen leiden tot de volgende uitkomsten.

1. Het zwarte kristallijne lichaam ( $N O_{11} Ag_7$ ) wordt merkbaar ontleed bij een betrekkelijk lage temperatuur. Twee reeksen van proeven zijn in dien zin verricht, en wel de eerste reeks <sup>2)</sup> onder elimineeren van 5 O, en de tweede reeks <sup>3)</sup> van 2 O, op één molecuul.

Het schijnt, dat *sporen* van water betrekkelijk veel invloed kunnen uitoefenen op de snelheid van ontleding. <sup>4)</sup>

2. Het elimineeren van 2 O had ten doel, om de structuur der zilverbinding ( $N O_{11} Ag_7$ ) nader te leeren kennen, als uitgangspunt aannemende tot structuurformule:  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$  (met 't oog op een omzetting:  $N O_5 Ag = O O + N O_3 Ag$ ).

De terugblijvende massa werd behandeld met water, waaraan zeer gemakkelijk zilvernitraat werd afgestaan ( $N O_3 Ag$ ), terwijl een lichaam terugbleef, dat is te beschouwen als te zijn *zilverbioxyde*  $Ag_2 O_2$ ; overigens bevattende eenig gewoon zilveroxyde <sup>5)</sup>  $Ag_2 O$ , en wel als gevolg van een secundaire reactie. Dit peroxyde bezit niet meer de genoegzaam zwarte kleur van de oorspronkelijke verbinding, maar veeleer die van graphiet; en is betrekkelijk stabiel.

<sup>1)</sup> I. c. D. V No 1, p. 4, 33.

<sup>2)</sup> Zie deze Verhandeling p. 7.

<sup>3)</sup> I. c. p. 22.

<sup>4)</sup> I. c. p. 23, 24.

<sup>5)</sup> I. c. p. 35.



Uit het medegedeelde volgt genoegzaam, dat zilverbioxyde zich niet verbindt met zilvernitraat  $N O_3 Ag$ , zooals dit wel het geval is met het dioxy-salpeterzuur zilver  $N O_5 Ag$  (wel te verstaan uitgaande van bovengemelde structuurformule).

3. De structuurformule <sup>1)</sup>:  $3 Ag_2 O_2. N O_5 Ag$  heeft zonder twijfel in het verkregen resultaat meer beteekenis erlangd; maar nieuwe proeven, ook met betrekking tot het zilverbioxyde, zijn niet overtoellig. Opmerking verdient, dat de zwarte zilverbinding eerst aangesproken als  $Ag_2 O_2$  (terwijl zij is te beschouwen als  $N O_{11} Ag_7$ ), toch ten slotte een bron schijnt te zijn voor dit peroxyde  $Ag_2 O_2$  (zijnde:  $N O_{11} Ag_7 - O O - N O_3 Ag = 3 Ag_2 O_2$ ).

De peroxyden van zilver van Berthelot en Malvern Iles, zijn lichamen van een andere natuur. <sup>2)</sup>.

4. Eenige theoretische beschouwingen <sup>3)</sup> gaven aanleiding, om het bestaan als mogelijk aan te nemen van een verbinding  $N O_4 Ag$  (monoxy-salpeterzuur zilver) in direct verband staande met  $N O_5 Ag$  (dioxy-salpeterzuur zilver).

De vrije zuren zouden zijn  $N O_4 H$  en  $N O_5 H$ , en haar anhydriden  $N_2 O_7$  en  $N_2 O_9$ . Wellicht is het anhydride  $N_2 O_6$  van Berthelot <sup>4)</sup>:  $N_2 O_6 = (\frac{1}{2} N_2 O_5. N_2 O_7)$ .

5. Het zilveroxyde  $Ag_2 O$  (eveneens met de kleur van graphiet) dat ten slotte terugblijft, schijnt meer stabiliteit <sup>5)</sup> te hebben, dan dit oxyde in den gewonen toestand; eerst boven  $300^\circ$  vangt het aan, in noemenswaardige hoeveelheid ontleed te worden.

6. Er werd een supplement gegeven, behoorende bij het geschiedkundig gedeelte vervat in de voorgaande Verhandeling. <sup>6)</sup>

7. In 't kort werd de vraag behandeld, in hoeverre een gedeeltelijke of geheele omzetting zou kunnen geschieden van het peroxy-salpeterzuur zilver, b.v. in een natriumverbinding. <sup>7)</sup>

8. Er werd tot nog toe vastgehouden aan de benaming van „peroxy-salpeterzuur zilver”, maar het is wellicht wenschelijk er op te wijzen, dat deze benaming niet meer schijnt te passen aan de bestaande kennis dezer verbinding.

<sup>1)</sup> 1. c. p. 24, 43.

<sup>2)</sup> 1. c. p. 36.

<sup>3)</sup> 1. c. p. 31.

<sup>4)</sup> 1. c. p. 32, 43.

<sup>5)</sup> 1. c. p. 48.

<sup>6)</sup> 1. c. p. 50.

<sup>7)</sup> 1. c. p. 44.

9. Naar aanleiding van proeven, in deze Verhandeling medegedeeld, werden eenige quantitatieve bepalingen verricht, <sup>1)</sup> die, als alle vorige, beantwoorden aan de formule  $N Ag_7 O_{11} = 3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag$ .

Bij het vervolgen der studie van de zwarte kristallijne zilververbinding, zal in de eerste plaats een poging worden gewaagd uit te maken, of de ontledingsvergelijking <sup>2)</sup>:  $3 Ag_2 O_2 \cdot N O_5 Ag = 3 Ag_2 O_2 + N O_3 Ag + O O$ , of liever die van:  $N O_5 Ag = N O_3 Ag + O O$ , is een sommaire vergelijking of niet <sup>3)</sup> (ook met 't oog op de wellicht bestaande verbinding  $N O_4 Ag$ ); en wel door aan het molecuul slechts 1 *O* te onttrekken (enz.). Eveneens zal men trachten, de kennis eenigermate te vermeerderen van gemeld zilverperoxyde, een lichaam, dat tevens belangrijk is in verband met het natriumperoxyde, en het (waarschijnlijk) isomorph zijn dezer metalen.

<sup>1)</sup> 1. c. p. 9, 33.

<sup>2)</sup> 1. c. p. 37.

<sup>3)</sup> 1. c. p. 41.

*Utrecht*, 2 Januari 1897.

(23 Maart 1897).











OVER HET  
SMELTPUNT VAN ORGANISCHE STOFFEN,

DOOR

**A. P. N. FRANCHIMONT.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**)

**DL. V. N<sup>o</sup>. 6.**

---

AMSTERDAM  
JOHANNES MÜLLER  
April 1897.





# OVER HET SMELTPUNT VAN ORGANISCHE STOFFEN,

DOOR

**A. P. N. FRANCHIMONT.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**)

**DL. V. N<sup>o</sup>. 6.**

---

AMSTERDAM  
JOHANNES MÜLLER  
1897.



# Over het smeltpunt van organische stoffen.

DOOR

A. P. N. FRANCHIMONT.

---

Ieder die zich met organische chemie bezig houdt weet dat het smeltpunt der chemische verbindingen voor de praktijk van groot belang is. Daar het met, althans voorloopig, voldoende nauwkeurigheid reeds bij uiterst geringe hoeveelheden bepaald kan worden, dient het ter herkenning eener stof. Ook wordt het gebezigd ter beoordeeling der zuiverheid eener verbinding, daar het bekend is dat reeds zeer geringe hoeveelheden van een bijmengsel een grooten invloed kunnen hebben op 't smeltpunt.

Men moet echter alleen als smeltpunt aanmerken de temperatuur waarbij eene stof van den vasten in den vloeibaren toestand overgaat zonder chemische verandering en het dus niet verwarren met een ontledingspunt en een overgangspunt, zooals bij de opgaven in de chemische litteratuur herhaaldelijk 't geval is; vandaar dat men die opgaven niet dan onder voorbehoud mag aannemen.

De ervaring leert dat het smeltpunt eener verbinding evenals alle physische, chemische en andere eigenschappen, afhangt niet alleen van de elementen waaruit zij bestaat maar ook van de wijze waarop hunne atomen met elkaar tot moleculen verbonden zijn, dus van de chemische structuur en wel in den ruimsten zin genomen, zoodat ook de ligging der atomen en atoomgroepen ten opzichte van elkaar in het molecuul in aanmerking komen. Reeds CARNELLEY heeft aangetoond dat de symmetrie en de compactheid der moleculen met het smeltpunt in verband staan. Ook de wijze waarop

de moleculen met elkaar verbonden zijn oefent een invloed er op uit.

Daar nu het smeltpunt met zoovele oorzaken samenhangt, om van eenige andere dan de genoemde niet te spreken, is het moeilijk van elke dier oorzaken haren bepaalden invloed te leeren kennen en wij zijn er dan ook nog ver van af dien numerisch te kunnen uitdrukken. Maar evenals aan elk quantitatief onderzoek een qualitatief dient vooraf te gaan, zoo ook hier. De vraag of door eene bepaalde verandering in 't molecuul stijging of daling van smeltpunt teweeggebracht wordt moet eerst opgelost worden; dit is de qualitatieve zijde van het vraagstuk. Het bedrag van de verandering, dat in elk gegeven geval de resultante is van meer dan eene oorzaak, kan eerst later bepaald worden.

In de meeste leerboeken der organische chemie vindt men weinig of geene opmerkingen omtrent regels bij de smeltpunten; vandaar wellicht de meening, die nu en dan wordt uitgesproken, dat er zoo goed als niets van bekend is. Het kwam mij daarom voor eenig belang te hebben, om eens te wijzen op de voornaamste regels welke zijn waar te nemen en tevens op de leemten in onze kennis. De laatsten worden veroorzaakt eensdeels doordat er nog veel te weinig stoffen bekend zijn, anderdeels doordat de staat van zuiverheid, waarin de bekende zijn verkregen, niet zelden veel te wenschen overlaat. Op die leemten de aandacht te vestigen kan des te meer in onzen tijd van nut zijn, nu men vooreerst, zooveel gemakkelijker dan vroeger over lage temperaturen beschikken kan, waardoor zelfstandigheden die tot nu toe als vloeistoffen golden, in vasten staat verkregen en daardoor gezuiverd kunnen worden; ten tweede hebben de distillatie-methoden in vacuo, zooals KRAFFT heeft aangetoond, een zoodanigen trap van volkomenheid bereikt, dat door haar eveneens eene hoogere mate van zuivering en scheiding is mogelijk gemaakt; terwijl ook een veel grooter aantal van indifferente oplosmiddelen in den handel verkrijgbaar is, dan eenige jaren geleden en tot hetzelfde doeleinde kan worden aangewend; eindelijk kan door den vooruitgang van het microchemisch onderzoek de zuiverheid van vele stoffen soms beter beoordeeld worden.

Ik zal mij nu hoofdzakelijk bepalen tot een overzicht der betrekkingen, die zich bij vergelijking der stoffen onderling tusschen samenstelling en smeltpunt schijnen voor te doen en de regels die men daaruit kan afleiden. Eene bespreking der afwijkingen van die regels en van de vermoedelijke oorzaken daarvan, zal ik tot later verschuiven. Mij komt het niet twijfelachtig voor dat vele van die afwijkingen bij voortgezet nauwkeuriger onderzoek zullen



verdwijnen en eerst daarna zal men voor de overblijvende de ware oorzaken gemakkelijker kunnen ontdekken.

Vooraf zij nog het volgende opgemerkt. Mijne onderzoekingen over monomethylamiden hebben mij geleerd dat hun smeltpunt altijd lager ligt dan dat der overeenkomstige eenvoudige amiden. Dit is analoog aan het bekende feit dat bijna altijd methylesters lager smelten dan de zuren waarvan zij afkomstig zijn. In beide gevallen zou men allicht, door de verhooging van het molecuulgewicht, aanvankelijk eer geneigd zijn een verhooging van smeltpunt te verwachten, zooals dit in den regel plaats heeft wanneer een zuurstof- of een stikstofatoom in een molecuul gebracht wordt terwijl tevens eene aequivalente hoeveelheid waterstof er aan wordt ontnomen.

Ik gebruik hier opzettelijk niet de gewone zegswijze: „*wanneer waterstof door zuurstof of stikstof vervangen wordt of wel wanneer zuurstof of stikstof in de plaats van waterstof treedt*”, om op te merken dat het mij 't waarschijnlijkst voorkomt dat dit in den waren zin des woords ook niet 't geval is, maar dat door de bewerking het molecuul, om 't zoo eens te noemen, eene vormverandering heeft ondergaan, die op de smeltpuntsverandering invloed heeft.

Gebruik ik nu in 't vervolg korthedshalve de woorden *vervangen* en *in de plaats treden*, dan hoop ik niet misverstaan te worden.

Daar de groep methyl, zooals uit de aangehaalde voorbeelden blijkt, eene eigenaardige rol kan spelen en hetzelfde verschijnsel ook waargenomen kan worden wanneer zij niet, zooals in de beide vermelde gevallen, aan zuurstof of aan stikstof maar aan koolstof gebonden wordt, moet bij het vergelijken van stoffen steeds met het verdwijnen en ontstaan dier groep en ook, zooals men later zal zien, met de plaats welke zij innam of gaat innemen rekening gehouden worden. Vergelijkt men bv. aliphatische normale koolwaterstoffen  $C_n H_{2n+2}$  met de aliphatische normale primaire aldehyden van hetzelfde koolstofatomen-aantal  $C_n H_{2n+1} C^H_O$ , dan verdwijnt, bij

de omzetting der eerste in de tweede, een groep  $CH_3$  door het uittreden van twee harer waterstofatomen, terwijl een zuurstofatoom intreedt. Gaat echter zulk een koolwaterstof in een secundair aldehyde (keton) over, dan treden ook wel twee waterstofatomen uit en een zuurstofatoom treedt in, maar er verdwijnt geen groep  $CH_3$ .

Om eenig inzicht in het verband tusschen samenstelling en smeltpunt te verkrijgen komt het mij voor dat men in de eerste plaats alleen werkelijk onderling vergelijkbare stoffen met elkaar moet ver-

gelijken en ten tweede zooveel mogelijk de eenvoudigste, waarbij het aantal invloeden op de smeltpuntsverandering zoo gering mogelijk is.

Men zie bv. Tabel I. In de bovenste helft zijn stoffen vereenigd die, tot op zekere hoogte, werkelijk met elkaar vergelijkbaar zijn; allen bevatten dezelfde atoomgroep  $C_n H_{2n+1} CO$  waarin  $n = 11, 13, 15$  of  $17$  is. In het eerste vakje is deze atoomgroep met een waterstofatoom, in het tweede met een chlooratoom, in het derde met de eenwaardige atoomgroep  $OH$ , in het vierde met  $NH_2$  <sup>1)</sup> in het vijfde met  $CH_3$  verbonden. Let men nu op de bijgevoegde smeltpunten, dan ziet men dat het smeltpunt daalt wanneer het waterstofatoom door een chlooratoom wordt vervangen, rijst wanneer dit door  $OH$  of  $NH_2$  plaats heeft, daalt wanneer de groep  $CH_3$  er voor in de plaats komt.

In de onderste helft der tabel I vindt men stoffen, die van de bovenste alleen hierin verschillen dat in de atoomgroep  $C_n H_{2n+1} CO$  het dubbel gebonden zuurstofatoom door twee waterstofatomen vervangen is <sup>2)</sup>. Vergelijkt men nu hare smeltpunten met die der bovenstaande, dan ziet men dat zij altijd veel lager zijn en komt dus tot het besluit dat wanneer in de plaats van twee waterstofatomen een dubbel gebonden zuurstofatoom gebracht wordt het smeltpunt rijst. Het fraaiste voorbeeld is ongetwijfeld het vijfde nl. de koolwaterstoffen en de (2) ketonen van 't zelfde koolstofatomen-aantal. Het minst geschikte is het eerste omdat hier vorming of verdwijning van  $CH_3$  plaats heeft en dus eigenlijk twee invloeden werkzaam zijn en wel in denzelfden zin.

Door vergelijking van de koolwaterstoffen uit 't eerste vakje (onderste helft van Tabel I) met de alcoholen en aminen van 't zelfde koolstofatomen-aantal ziet men ook hier dat wanneer  $OH$  of  $NH_2$  in de plaats van een waterstofatoom komt het smeltpunt rijst; toch moet opgemerkt worden dat in deze beide gevallen tevens de groep  $CH_3$  verdwijnt en dus een tweede oorzaak voor het rijzen aanwezig is.

Vergelijkt men eindelijk de beide in de onderste helft van Tabel I voorkomende vakjes met koolwaterstoffen, dan ziet men dat de laatste hooger smelten dan de eerste. Hierbij dient echter in 't oog gehouden te worden, dat ofschoon eene groep  $CH_3$  is ingevoerd, waardoor een daling van het smeltpunt zou kunnen ontstaan, tevens een groep  $CH_3$  verdwenen is, waardoor eene rijzing teweegge-

<sup>1)</sup> De tautomeere of pseudomeere vorm laat ik voorloopig buiten beschouwing.

<sup>2)</sup> De chloriden zijn, op een na, niet bekend en ontbreken dus.

bracht kan worden zooals 't geval is; en verder dat men hierbij telkens van eene koolwaterstof met even aantal koolstofatomen tot eene met oneven aantal overgaat, waarin een andere symmetrie heerscht.

Stellen wij nu vooreerst de vraag of hetgeen Tabel I leert alleen geldt voor de daarin opgenomen stoffen dan wel algemeener voorkomt, zoodat het de uiting is van meer algemeene regels en trachten wij haar te beantwoorden.

§ 1. Dat een dubbel gebonden zuurstofatoom, twee waterstofatomen vervangende, niet alleen in de aangehaalde voorbeelden maar ook in tal van andere gevallen dezelfde uitwerking heeft op het smeltpunt, nl. verhooging, kan gemakkelijk aangetoond worden. Tabel II bv. bevat de smeltpunten van eenige aliphatische normale koolwaterstoffen en die der (2) ketonen met hetzelfde koolstofatomenaantal, zooals blijkt zijn de laatsten allen hooger. Tot hetzelfde resultaat komt men bij de vergelijking der symmetrische normale ketonen met de normale koolwaterstoffen van 't zelfde koolstofatomenaantal, zooals 't volgende lijstje toont.

$(C_5 H_{11})_2 CH_2$	— 26°5	$(C_5 H_{11})_2 CO$	14°6
$(C_6 H_{13})_2 CH_2$	— 6°2	$(C_6 H_{13})_2 CO$	30°
$(C_7 H_{15})_2 CH_2$	10°	$(C_7 H_{15})_2 CO$	40°
$(C_9 H_{19})_2 CH_2$	32°	$(C_9 H_{19})_2 CO$	58°
$(C_{11} H_{23})_2 CH_2$	47°7	$(C_{11} H_{23})_2 CO$	69°
$(C_{13} H_{27})_2 CH_2$	59°5	$(C_{13} H_{27})_2 CO$	76°8
$(C_{15} H_{31})_2 CH_2$	68°1	$(C_{15} H_{31})_2 CO$	82°8
$(C_{17} H_{35})_2 CH_2$	74°7	$(C_{17} H_{35})_2 CO$	88°4

Tevens kan men door vergelijking van de vier eerste voorbeelden met de isomeeren uit Tabel II zien dat het weinig verschil schijnt te maken welke twee waterstofatomen vervangen worden mits niet die van de groep  $CH_3$ ; want vergelijkt men de smeltpunten der aldehyden uit Tabel I met die der ketonen van 't zelfde koolstofatomenaantal uit Tabel II, dan blijkt dat de aldehyden hooger smelten; bij hunne vorming uit de koolwaterstoffen verdwijnt een groep  $CH_3$  bij die der ketonen niet en hieraan zullen wij voorloopig het hoogere smeltpunt zoo niet geheel dan toch gedeeltelijk toeschrijven.

Ook in andere reeksen dan de aliphatische liggen meestal de smeltpunten der aldehyden en ketonen hooger dan die der corresponderende koolwaterstoffen.



Niet alleen wanneer in koolwaterstoffen, maar ook wanneer in alcoholen twee aan koolstof gebonden waterstofatomen <sup>1)</sup> door zuurstof vervangen worden, rijst 't smeltpunt. Bij de in Tabel I gegeven voorbeelden kan nog gevoegd worden: heptylalcohol <sup>2)</sup> —35°.5 en heptylzuur —10°.5, octylalcohol —15° <sup>2)</sup> en octylzuur +16°.5, nonylalcohol —5° en nonylzuur 12°.5, decylalcohol +7° en decylzuur 31.04; maar ook in andere reeksen smelten de zuren gewoonlijk hooger dan de corresponderende alcoholen, en eveneens de amiden hooger dan de corresponderende aminen, waarvan ook in Tabel I voorbeelden gegeven zijn.

Dezelfde uitwerking van de zuurstof, n.l. verhooging van smeltpunt, kan men waarnemen door vergelijking van de normale monoketonen met de normale polyketonen; want terwijl de monoketonen beneden 2 dekanon vloeistoffen zijn en 2 dekanon zelf reeds bij 3°.5 smelt, wordt voor 2,7 octaandion 44° voor 2,8 nonaandion 49° opgegeven, voor 2,4,6 heptaantrion 49° voor 2, 4, 5, 7 octaantetron 121°. Opmerking verdient dat 2,4 dekaan-dion als vloeistof wordt opgegeven en volgens den heer KRAMERS <sup>3)</sup> bij —6° zou smelten. Dat de plaats van het zuurstofatoom soms meer invloed heeft dan uit het op de voorgaande bladzijde gegeven lijstje van symmetrische ketonen vergeleken met de isomeere 2 ketonen schijnt te volgen, blijkt wel daaruit dat bv. voor 4 dekanon als smeltpunt —9° aangegeven is; hiermede vergeleken zou 2,4 dekaan-dion hooger smelten, maar vergeleken met 2 dekanon, dat bij 3°.5 smelt, zou het lager smelten en dan een uitzondering zijn. Heeft reeds de plaats van elk zuurstofatoom met betrekking tot de groepen  $CH_3$  invloed, eveneens de onderlinge stand der beide zuurstofatomen; en niet uitgemaakt is of de stof bij de smelttemperatuur geheel als diketon voorhanden is, dan wel gedeeltelijk of geheel in isomeeren (tautomeeren, pseudomeeren) vorm.

Tabel III bevat eenige aliphatische normale één- en tweebasische zuren, benevens de bijbehorende ketonzuren. De laatsten smelten allen hooger; ook bij deze stoffen zal de plaats van het zuurstofatoom invloed kunnen hebben.

Het schijnt derhalve dat men als regel mag aannemen dat het smeltpunt eener organische verbinding stijgt wanneer twee waterstofatomen door een dubbel gebonden zuurstofatoom worden vervangen.

<sup>1)</sup> Van de beide mogelijke gevallen is hier alleen dat der zuren behandeld; de olonen en olalen zijn nog te weinig bekend en misschien niet geschikt als voorbeeld te dienen.

<sup>2)</sup> Onuitgegeven waarnemingen in het organisch chemisch Laboratorium te Leiden.

<sup>3)</sup> Onuitgegeven waarneming van den heer KRAMERS in bovengemeld Laboratorium.



§ 2. Uit Tabel I volgde dat reeds wanneer de groep  $OH$  in de plaats van een waterstofatoom komt bij koolwaterstoffen en bij aldehyden het smeltpunt rijst. Ook dit is niet tot de daar gegeven voorbeelden beperkt maar komt algemeener voor. Normaal nonaan bv. smelt bij  $-51^\circ$ , normale primaire nonylalcohol bij  $-5^\circ$ , normaal dekaan bij  $-32^\circ$ , de alcohol bij  $+7^\circ$ . Hier moet evenals vroeger opgemerkt worden dat een groep  $CH_3$  verdwijnt en daarom volgen nog eenige voorbeelden waarin dit niet 't geval is. In deze echter is een bepaalde symmetrie aanwezig, evenals dit bij de ketonen (blz. 7) 't geval was.

Aliphatische normale kwst.      norm. secund. symmetrische alcoholen.

$(C_6 H_{13})_2 CH_2$	$\left  \begin{array}{c} - 6^\circ.7 \\ + 47^\circ.7 \\ 68^\circ.1 \end{array} \right $	$(C_6 H_{13})_2 CH OH$	$\left  \begin{array}{c} 42^\circ \\ 76^\circ \\ 85^\circ \end{array} \right $
$(C_{11} H_{23})_2 CH_2$		$(C_{11} H_{23})_2 CH OH$	
$(C_{15} H_{31})_2 CH_2$		$(C_{15} H_{31})_2 CH OH$	

Men kan hetzelfde ook waarnemen in gevallen waarin de symmetrie een grooteren invloed schijnt te hebben, bv.:

$(CH_3)_3 CH$  is een gas, dat eerst bij  $-17^\circ$  vloeibaar wordt,

$(CH_3)_3 COH$  smelt bij  $25^\circ$ .

$(CH_3)_2 CH C_2 H_5$  wordt nog niet vast bij  $-24^\circ$ ,

$(CH_3)_2 COH C_2 H_5$  smelt bij  $-12^\circ$ .

$(CH_3)_3 CCH_2 CH_3$  is slechts als vloeistof bekend,

$(CH_3)_3 CCHOH CH_3$  smelt bij  $4^\circ$ .

$(CH_3)_2 CH CH (CH_3)_2$  is slechts als vloeistof bekend,

$(CH_3)_2 COH CH (CH_3)_2$  smelt bij  $-14^\circ$ .

Hierbij moet in 't oog gehouden worden dat de groep  $OH$  tot op zekere hoogte vergelijkbaar is met wat men gewoonlijk bij koolstofverbindingen een zijketen noemt en dat dus door hare invoering aan den vorm of aan de symmetrie van 't molecuul eene verandering is aangebracht die bij kleinere koolstofketens zeker een merkbaar zal zijn dan bij grootere.

Door invoering van meer groepen  $OH$  gaat 't smeltpunt wederom in de hoogte, bv. glycol smelt bij  $11^\circ.5$ , glycerine bij  $17^\circ$ , erythriet bij  $126^\circ$ , manniet bij  $166^\circ$ , mannoheptiet bij  $188^\circ$ , manno-octiet bij  $258^\circ$ .

Vermoedelijk doen in de laatste voorbeelden nog meer oorzaken mede zoodat zij niet zoo bewijzend zijn als de eerste.

Dat echter ook in andere gevallen, als men slechts werkelijk vergelijkbare stoffen vergelijkt, de regel doorgaat moge het volgende voorbeeld aantonen:  $(CH_3)_2 COH CH (CH_3)_2$  smelt bij  $-14^\circ$ ,  $(CH_3)_2 COH COH (CH_3)_2$  bij  $35^\circ$ .

Wil men voorbeelden uit andere reeksen ook deze zijn in overvloed voorhanden bv. phenol, kresolen, enz. meerwaardige phenolen etc. en zelfs kan men daarbij zien dat de stand der groep  $OH$  ten opzichte van andere groepen bv.  $CH_3$  en ook de onderlinge stand van meer  $OH$  groepen invloed heeft, waarvan in de aliphatische reeks de voorbeelden nog onbekend zijn.

Niet alleen echter wanneer in koolwaterstoffen of in alcoholen de groep  $OII$  ingevoerd wordt, maar ook als dit geschiedt bij primaire aldehyden aan het koolstofatoom waaraan zich de dubbel gebonden zuurstof bevindt, kan men het smeltpunt zien rijzen. Het is bij den overgang der primaire aldehyden in de corresponderende zuren.

Tabel I geeft daarvan eenige voorbeelden, die gemakkelijk te vermeerderen zijn want het is van algemeene bekendheid dat zuren in den regel hooger smelten dan de corresponderende aldehyden, niet alleen in de aliphatische reeks maar ook in andere.

In de voorbeelden van Tabel I is de stijging slechts zeer gering en zelfs zou bij het eerste, als de waarnemingen juist zijn, het smeltpunt van het zuur lager liggen dan van 't aldehyde en dus eene uitzondering aangetroffen worden. De geringe stijging schijnt er op te wijzen dat hier ook een invloed van den stand der  $OH$  groep tot andere groepen werkzaam is.

Voert men in de zuren nogmaals de groep  $OH$  in, dan stijgt het smeltpunt wederom, ook nu is de stand der groep  $OH$  ten opzichte van de carboxylgroep en andere groepen zooals  $CH_3$  van invloed.

In Tabel IV. zijn aliphatische normale eenbasische zuren met de corresponderende 2. oxyzuren opgenomen; men ziet dat de smeltpunten der laatsten allen hooger zijn.

Het schijnt dus ook voor de groep  $OH$  regel te zijn dat het smeltpunt eener organische verbinding stijgt wanneer een waterstofatoom door de groep  $OH$  wordt vervangen.

§ 3. Gaan wij nu over tot de stikstofverbindingen en wel in de eerste plaats tot die welke de groep  $NH_2$  bevatten.

Reeds Tabel I heeft doen zien dat het vervangen van een waterstofatoom door de groep  $NH_2$ , zoowel in aliphatische koolwaterstoffen als in aldehyden, verhooging van smeltpunt tot gevolg kan hebben. Er zij tevens aan herinnerd dat de groep  $NH_2$  evenals de groep  $OII$  als eene zijketen beschouwd kan worden en dat bij de vorming van primaire aminen uit de aliphatische koolwaterstoffen tevens eene groep  $CH_3$  verdwijnt, hetgeen op zich zelf reeds tot verhooging van smeltpunt zou kunnen leiden.

Eene verhooging van smeltpunt is nogmaals waar te nemen als een tweede groep  $NH_2$  ingevoerd wordt. Nemen wij de diaminen, zij smelten allen hooger dan de monaminen. Aethaandiamine bij  $10^\circ$ , butaandiamine bij  $24^\circ$ , pentaandiamine bij  $12^\circ.5$ , octaandiamine bij  $50^\circ$ — $52^\circ$ , dekaandiamine bij  $61^\circ.5$ .

Dat de amiden gewoonlijk hooger smeltpunt hebben dan de aldehyden is van zóó algemeene bekendheid dat het wel niet door meer voorbeelden bevestigd behoeft te worden.

Het schijnt dus ook voor de groep  $NH_2$  regel te zijn dat het smeltpunt eener organische verbinding stijgt wanneer een waterstofatoom door de groep  $NH_2$  vervangen wordt.

§ 4. Treedt een stikstofatoom in de plaats van drie waterstofatomen, dan gaat eveneens het smeltpunt in de hoogte, maar hier verdwijnt weder tegelijkertijd eene groep  $CH_3$ .

Tabel V bevat eenige voorbeelden uit de aliphatische reeks ook van dicyaniden.

Het schijnt daaruit wel dat men als regel mag aannemen dat het smeltpunt eener organische verbinding stijgt wanneer drie waterstofatomen door een drievoudig gebonden stikstofatoom vervangen worden.

Eindelijk zou dan, bij de vervanging van waterstof zoowel door zuurstof als door stikstof hetzij op zichzelf, hetzij met waterstof verbonden, waardoor 't molecuul-gewicht toeneemt, ook het smeltpunt stijgen.

§ 5. Wij komen nu aan de invoering van de koolstof met waterstof verbonden tot de groep  $CH_3$ . Ofschoon deze groep in gewicht slechts weinig verschilt van een atoom zuurstof en stikstof, van  $OH$  en  $NH_2$ , toch bleek reeds uit Tabel I dat zij niet altijd het smeltpunt verhoogt, maar integendeel dikwijls verlaagt. Er zijn hier drie gevallen te onderscheiden, naar gelang de groep  $CH_3$  aan zuurstof, aan stikstof of aan koolstof verbonden wordt. Bespreken wij de beide eerste gevallen vooraf iets uitvoeriger en letten er op dat vervanging van aan zuurstof geplaatste waterstof in eene koolstofverbinding slechts eenmaal mogelijk is aan 't zelfde zuurstofatoom, van aan stikstof geplaatste tweemaal, van aan koolstof geplaatste driemaal; ook deze gevallen moeten uit elkaar gehouden worden.

Reeds te voren is opgemerkt dat methylesters bijna altijd lager smelten dan de overeenkomstige zuren. De eenige uitzondering, die mij bekend is, zou zijn die, welke LIEBERMANN & BERGAMI in



1887 <sup>1)</sup> vermeld hebben nl. bij een pentadecylzuur dat bij 59°—60° zou smelten terwijl zijn methylester dit bij 66°—68° zou doen. Ook de methylaethers van phenolen enz. smelten allen lager dan de waterstofverbindingen.

Het is dus regel dat als een aan zuurstof gebonden waterstofatoom in eene organische verbinding door de groep  $CH_3$  vervangen wordt het smeltpunt daalt.

§ 6. De monomethylamiden smelten lager dan de eenvoudige amiden. Tabel VI geeft daarvan eenige voorbeelden zoowel bij één- als bij tweebasische zuren uit verschillende reeksen, waarbij wij nog de volgende zullen voegen.

Formamide <sup>2)</sup> smelt bij 3°, methylformamide is nog niet vast verkregen;

urethaan (aethyl) smelt bij 50°, methylurethaan (aethyl) is eene vloeistof;

ureum smelt bij 132°, methylureum bij 102°;

acetylureum bij 210°, acetylmethylureum bij 180°;

hydantoïne bij 215° methylhydantoïne bij 182°.

oxamide smelt niet, methyloxamide bij 229°, a. b dimethyloxamide bij 217°;

oxaminezuur smelt bij 210°, methyloxaminezuur bij 146°;

succinimide smelt bij 125°, methylsuccinimide bij 66°;

o. chloorbenzamide smelt bij 139°, 't methylamide bij 120°;

phenylacetamide smelt bij 155°, phenylacetmethylamide bij 58°;

p. nitrophenylacetamide smelt bij 189°, 't methylamide bij 158° <sup>3)</sup>;

benzolsulfonamide smelt bij 149°, benzolsulfonmethylamide bij 31° <sup>4)</sup>;

p. toluolsulfonamide smelt bij 137°, 't methylamide bij 75°;

m. xylolsulfonamide smelt bij 138°, 't methylamide bij 43°;

pseudocumolsulfonamide smelt bij 176°, 't methylamide bij 91°;

mesityleensulfonamide smelt bij 142°, 't methylamide bij 90° <sup>5)</sup>;

$\beta$  naphtalinesulfonamide smelt bij 212°, 't methylamide bij 107° <sup>6)</sup>.

Men ziet dat al is de groep  $NH_2$  niet direct aan koolstof gebonden, zooals in de sulfonzuren, toch het vervangen van een harer waterstofatomen door  $CH_3$  eene smeltpuntsverlaging tot gevolg heeft.

<sup>1)</sup> Het zuur, dat niet constant kookte, is vermoedelijk niet zuiver geweest en zal wel een hooger smeltpunt hebben, zoodat de uitzondering dan vervalst. B. B. 20 p. 965.

<sup>2)</sup> Onuitgegeven waarneming.

<sup>3)</sup> Deze drie volgens onuitgegeven waarnemingen van Dr. H. J. TAVERNE.

<sup>4)</sup> Onuitgegeven waarneming.

<sup>5)</sup> Deze drie volgens onuitgegeven waarnemingen van den heer SCHREINEMAKERS.

<sup>6)</sup> Volgens onuitgegeven waarnemingen van den heer SCHEY.



Wellicht kan hier nog als voorbeeld bijgevoegd worden het nitramide,  $NH_2 NO_2$  volgens THIELE, smeltp.  $72^\circ$ , methylnitramine  $CH_3 NH NO_2$  smeltp.  $38^\circ$ .

Het verschijnsel is echter niet alleen tot de amiden beperkt; het kan zich ook voordoen bij aminen, want terwijl aniline bij  $-8^\circ$  smelt is methylaniline nog niet vast verkregen kunnen worden. Paratoluidine smelt bij  $45^\circ$ , zijn methylderivaat is eene vloeistof.

De aangehaalde voorbeelden komen mij voldoende voor om het voor regel te houden, dat de groep  $CH_3$ , een aan stikstof gebonden waterstofatoom der groep  $NH_2$  in eene organische verbinding vervangende, het smeltpunt doet dalen.

Maken wij echter dadelijk de opmerking dat dit alleen voor 't eerste waterstofatoom geldt; want vervangt men ook het tweede door de groep methyl, dan smelten de ontstane verbindingen niet altijd lager dan de voorafgaande, ofschoon de waargenomen uitzonderingen zeer bijzondere gevallen zijn. Dat zij echter toch hier vermeld worden vindt zijn grond daarin dat zij wellicht eenig licht zouden kunnen werpen op hetgeen men bij de aan de koolstof geplaatste waterstof waarneemt.

De eenige mij bekende uitzonderingen, waarbij de dimethylamiden hooger smelten dan de monomethylamiden, zijn de volgende:

Ureum  $132^\circ$ , monomethylureum  $102^\circ$ , as. dimethylureum  $180^\circ$ ; nitramide  $72^\circ$ , monomethylnitramine  $38^\circ$ , dimethylnitramine  $58^\circ$ ; benzolsulfonamide  $156^\circ$ , 't monomethylamide  $31^\circ$ , 't dimethylamide  $48^\circ$ , pseudocumolsulfonamide  $176^\circ$ , monomethylamide  $91^\circ$ , dimethylamide  $116^\circ$  1).

Het tweede voorbeeld zou natuurlijk vervallen als de opvatting van de structuur dezer lichamen gewijzigd mocht worden.

§ 7. Wij komen nu eindelijk tot het geval dat de groep  $CH_3$  aan koolstof gebonden waterstof vervangt. Tabel I gaf reeds voorbeelden dat ook dan eene daling van het smeltpunt kan plaats hebben bv. bij den overgang van aldehyden in methylketonen; zij kunnen nog gemakkelijk vermeerderd worden met voorbeelden ook uit andere reeksen, want in dit geval is het regel. Toch vindt men het in tal van andere gevallen eveneens, waarvoor eenige voorbeelden hier volgen:

$(CH_3)_3 CCH_2 OH$  smelt bij  $50^\circ$ ,  $(CH_3)_3 CCH(OH)CH_3$  bij  $4^\circ$ ,  $CH_3 CHCl CCl_2 CH_2 OH$  bij  $62^\circ$ ,  $CH_3 CHCl CCl_2 CH(OH)CH_3$  bij  $50^\circ$  5).

1) Onuitgegeven waarneming van den heer SCHREINEMAKERS. Opmerking verdient dat de isomeere mesityleenderivaten den regel volgen; sulfonzuuramide  $142^\circ$ , methylamide  $90^\circ$ , dimethylamide  $43^\circ$ .

Terwijl boterzuur bij  $+2^\circ$  ongeveer smelt wordt 2 methylboterzuur nog niet vast bij  $-19^\circ$  en 3 methylboterzuur nog niet bij  $-51^\circ$ . Iets dergelijks vindt men bij pentaanzuur en de methylpentaanzuren, bij hexaanzuur en de methylhexaanzuren, bij octaanzuur smeltp.  $16^\circ$ , 5 en 2 methyloctaanzuur dat nog niet vast is bij  $-11^\circ$ .

Dat azijnzuur hooger smelt dan mierenzuur en dus eene uitzondering is zal wel niet bevreemden. Propionzuur daarentegen smelt bij  $-24^\circ$ , methylpropionzuur (isoboterzuur) is eerst bij  $-47^\circ$  vast verkregen.

Glycolzuur smelt bij  $78^\circ$ , methylglycolzuur (melkzuur) bij  $18^\circ$ , malonzuur bij  $134^\circ$ , methylmalonzuur bij  $130^\circ$ ;

barnsteenzuur bij  $185^\circ$ , methylbarnsteenzuur bij  $112^\circ$ ;

pentaandizuur (glutaarzuur) bij  $97^\circ 5'$ , 2 methyl- bij  $78^\circ$ , 3 methyl- bij  $86^\circ$ ;

azelaïnezuur bij  $118^\circ$ , 3 methylazelaïnezuur bij  $45^\circ$ .

't Zelfde verschijnsel, nl. het dalen van het smeltpunt door het inbrengen der groep  $CH_3$ , neemt men ook in andere reeksen waar. Een bekend voorbeeld is benzol, smeltp.  $5^\circ 4'$ , terwijl methylbenzol (toluol) eerst bij  $-102^\circ$  vast wordt. Hier ziet men tevens dat de stand van de groep  $CH_3$  ten opzichte van een andere reeds in 't molecuul voorkomende van beteekenis is, bv. bij de drie dimethylbenzolen (xylolen); het ortho smelt bij  $-28^\circ$ , het meta bij  $-54^\circ$ , het para bij  $15^\circ$ ; maar ook kan men waarnemen dat de stand, die de groep  $CH_3$  inneemt ten opzichte van andere, eveneens een zijketen vormende, groepen van invloed is, bv. bij de drie methylbenzoëzuren (toluylzuren); het ortho smelt bij  $102^\circ$ , het meta bij  $110^\circ 5'$ , het para bij  $180^\circ$ ; of wel bij de drie methylphenolen (kresolen) het ortho smelt bij  $30^\circ$ , het meta bij  $4^\circ$ , het para bij  $36^\circ$ , phenol zelf bij  $43^\circ$ . Deze beide factoren spelen echter in de aliphatische en andere reeksen eveneens eene rol, zooals uit eenige der boven gegeven voorbeelden blijkt.

Een geval dat afzonderlijke bespreking verdient is dat wanneer de groep  $CH_3$  in de plaats van een waterstofatoom van eene groep  $CH_3$  komt. Hier wordt dus eigenlijk geene groep  $CH_3$  ingevoerd maar het is alsof eene groep  $CH_2$  was ingeschoven en Tabel I gaf voorbeelden dat dan het smeltpunt naar de hoogte kan gaan, welke voorbeelden door vergelijking van termen uit werkelijk homologe reeksen van verbindingen gemakkelijk vermeerderd kunnen worden. Wij komen er op terug, maar geven eerst voorbeelden dat ook in dit geval het smeltpunt kan dalen. Het is een bekend feit dat aethylesters in den regel lager smelten dan methylesters en hetzelfde is 't geval bij aethylamiden vergeleken met methylamiden. Hier wordt steeds eene zijketen verlengd of verzwaard en als men hier-

mede voortgaat zal het smeltpunt ten slotte rijzen, nu eens eerder dan eens later afhankelijk van de hoofdketen.

Laat men echter het geval dat  $CH_3$  een waterstofatoom van  $CH_3$  vervangt voorloopig buiten berekening, dan schijnt het mij niet te gewaagd de stelling uit te spreken dat in den regel het invoeren van eene groep  $CH_3$  in de plaats van aan koolstof gebonden waterstof eene smeltpuntsverlaging tot gevolg heeft, evenals dit 't geval is bij aan zuurstof of stikstof gebonden waterstof, althans als dit waterstofatoom het eerste is dat door  $CH_3$  vervangen wordt; want wordt een tweede waterstofatoom aan een koolstofatoom, dat reeds met  $CH_3$  verbonden is, door  $CH_3$  vervangen, zoodat aan dit koolstofatoom twee groepen  $CH_3$  komen te staan, dan gaat in vele gevallen het smeltpunt in de hoogte en steeds als in de groep  $CH_3$  de drie waterstofatomen door drie groepen  $CH_3$  vervangen worden. De volgende voorbeelden kunnen dit aantonen:

$(CH_3)_3 C. CH OH CH_3$  smelt bij  $4^\circ$ ,

$(CH_3)_3 C. CO H (CH_3)_2$  bij  $17^\circ$ ;

$(CH_3)_2 CH. CO H (CH_3)_2$  smelt bij  $-14^\circ$ ,

$(CH_3)_3 C. CO H (CH_3)_2$  bij  $17^\circ$ ;

2 methylboterzuur is nog niet vast bij  $-19^\circ$ , 2.2 dimethylboterzuur smelt bij  $-14^\circ$ ;

methylglycolzuur (melkzuur) smelt bij  $18^\circ$ , dimethylglycolzuur (2 oxyisoboterzuur) bij  $79^\circ$ ;

methylmalonzuur smelt bij  $130^\circ$ , dimethylmalonzuur bij  $180^\circ$ ;

methylbarnsteenzuur smelt bij  $112^\circ$ , 2.2 dimethylbarnsteenzuur bij  $138^\circ$ ;

$CH_3)_3 C O H$  smelt bij  $25^\circ$ ,  $H_3 C O H$  is eene vloeistof;

$(CH_3)_3 C. CH_2 OH$  smelt bij  $50^\circ$ ,  $H_3 C. CH_2 OH$  is eene vloeistof;

$(CH_3)_3 C. -C_O^H$  smelt bij  $3^\circ$ ,  $H_3 C. C_O^H$  is eene vloeistof;

$(CH_3)_3 C. CO_2 H$  smelt bij  $35^\circ 5'$ ,  $H_3 C. CO_2 H$  bij  $16^\circ 5'$ ;

$(CH_3)_3 C. CO. CO_2 H$  smelt bij  $90^\circ$ ,  $H_3 C. CO. CO_2 H$  bij  $11^\circ 8'$ ;

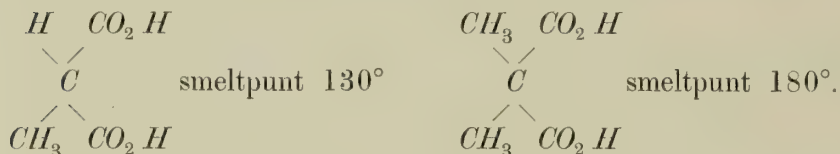
$(CH_3)_3 C. CN$  bij smelt  $16^\circ$ ,  $H_3 C. CN$  bij  $-41^\circ$ .

---

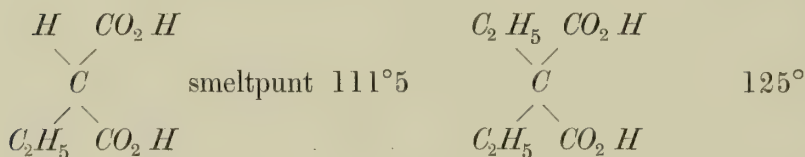
Bij het invoeren van groepen  $CH_3$  wordt steeds de symmetrie der moleculen gewijzigd en deze is van invloed op het smeltpunt.

Letten wij b.v. op de symmetrie die het malonzuur vertoont, nl. aan één  $C$ -atoom 2  $H$ -atomen en twee carboxylgroepen

aldus: 
$$\begin{array}{c} H \quad CO_2 H \\ \diagdown \quad / \\ C \\ / \quad \diagdown \\ H \quad CO_2 H \end{array}$$
 smeltp.  $134^\circ$ , dan wordt deze gewijzigd door het invoeren van één  $CH_3$ , hersteld door een tweede  $CH_3$ .



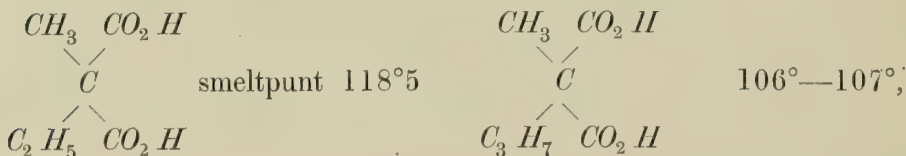
Meer gewijzigd wordt zij door de groep  $C_2H_5$  als langere zijketen en dit voorbeeld doet ons tevens zien dat ook met de groep  $C_2H_5$  aan koolstof gebonden een lager smeltpunt kan ontstaan dan met  $CH_3$  evenals dit bij esters en amiden 't geval was. <sup>1)</sup>



Voegen wij er nog de propylderivaten aan toe.



en eindelijk gemengde alkylderivaten:



dan ziet men dat reeds bij gedeeltelijke herstelling der symmetrie het smeltpunt stijgt.

<sup>1)</sup> Of anders uitgedrukt: dat de groep  $CH_3$  een waterstofatoom vervangende in eene aan koolstof geplaatste  $CH_3$  groep eveneens het smeltpunt kan doen dalen als in eene aan zuurstof of stikstof geplaatste.



Dat de invloed, die de groepen op elkaar in het molecuul uitoefenen, voor een deel de symmetrie bepalen of wijzigen kan, hierop schijnen bv. de derivaten van het barnsteenzuur te wijzen in hunne zoogenaamde fumaroïde en maleïnoïde vormen.

Nog op eene andere betrekking tusschen symmetrie en smeltpunt zij hier gewezen; zij werd in 't begin reeds even aangehaald. In 1872 werd door mij <sup>1)</sup> in vereeniging met ZINCKE, bij gelegenheid van een onderzoek over het normale nonylzuur, de aandacht gevestigd op het feit dat dit zuur lager smelt dan het octylzuur, waaruit volgt dat in eene werkelijk homologe reeks van verbindingen de smeltpunten niet altijd opklimmen met het koolstofgehalte. De mogelijkheid werd daarbij uitgesproken dat de zuren met een even aantal koolstofatomen een relatief hooger smeltpunt hebben dan die met oneven aantal. Dit vermoeden is later, door de onderzoekingen van KRAFFT vooral, bevestigd geworden.

Ook BAEYER wees er in 1877 <sup>2)</sup> op en vond iets dergelijks bij de tweebasische zuren; doch deze zijn niet op dezelfde wijze elkaars homologen als de éénbasische maar veeleer de aanvangstermen van verschillende reeksen. Tabel VII geeft een overzicht er van.

Iets analoogs is waar te nemen bij de aliphatische normale koolwaterstoffen d. w. z. terwijl in de beide genoemde zurenreeksen bij den overgang van een lichaam met even aantal C-atomen tot het naast hoogere met oneven aantal het smeltpunt daalt, het increment dus negatief is, is dit bij de koolwaterstoffen wel positief maar kleiner dan wanneer men van een onevene tot de naast hoogere evene overgaat, Tabel VIII toont dit aan, zoodat men ook deze stoffen in twee reeksen zou kunnen schikken, die met even en die met oneven aantal koolstofatomen.

Of het verschijnsel algemeen voorkomt bij normale aliphatische verbindingen is nog niet met zekerheid te zeggen ofschoon het wel waarschijnlijk is, want het is niet tot de gegeven voorbeelden beperkt.

Het schijnt bijvoorbeeld ook voor te komen <sup>3)</sup> bij de 2 oxyzen, zie Tabel IV en bij de 2 ketonzuren, zie Tabel III, ofschoon hier omgekeerd, evenals bij de 2 ketonen, zie Tabel II; vermoedelijk

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 164. s. 340.

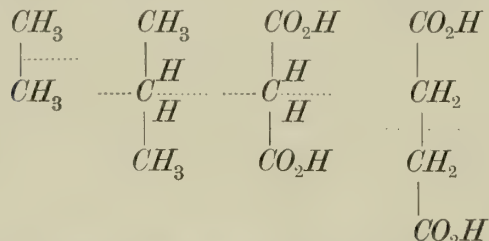
<sup>2)</sup> B. B. 10 s. 1286.

<sup>3)</sup> Bij de amiden der vetzuren; ofschoon vele opgaven onzeker zijn en het nog een vraag is of men hier van smeltpunten spreken kan, ziet men toch ook soms 't smeltpunt rijzen als men van een met oneven aantal C-atomen tot een naast hooger met even aantal overgaat, zie Tabel IX.

komt het ook voor bij de monaminen <sup>1)</sup> en bij de diaminen der normale aliphatische koolwaterstoffen;

$(CH_2)_2(NH_2)_2$  smelt bij  $8^\circ 5'$ ,  $(CH_2)_3(NH_2)_2$  is vloeibaar zelfs bij  $-20^\circ$  en lager,  $(CH_2)_4(NH_2)_2$  smelt bij  $23^\circ-24^\circ$ ,  $(CH_2)_5(NH_2)_2$  smelt bij  $12^\circ-13^\circ$ ,  $(CH_2)_8(NH_2)_2$  bij  $50^\circ-52^\circ$ ,  $(CH_2)_{10}(NH_2)_2$  bij  $61^\circ 5'$ , bij hunne diurethanen:  $(CH_2)_2(NH CO_2 CH_3)_2$  smelt bij  $133^\circ$ ,  $(CH_2)_3(NH CO_2 CH_3)_2$  bij  $75^\circ$ ,  $(CH_2)_4(NH CO_2 CH_3)_2$  bij  $128^\circ$ ,  $(CH_2)_5(NH CO_2 CH_3)_2$  bij  $114^\circ$ . en hunne dinitraminen:  $(CH_2)_2(NH NO_2)_2$  smelt bij  $174^\circ$ ,  $(CH_2)_3(NH NO_2)_2$  bij  $67^\circ$ ,  $(CH_2)_4(NH NO_2)_2$  bij  $163^\circ$ ,  $(CH_2)_5(NH NO_2)_2$  bij  $60^\circ$ .

Dat de symmetrie hier eene groote rol speelt komt mij niet onwaarschijnlijk voor; bij de evene, 't hoogst smeltende (en 't moeilijkst oplosbare) is de symmetrie volkomener dan bij de onevene, althans bij de meeste verbindingen die uit twee gelijke helften bestaan <sup>2)</sup>, eene symmetrie dus ten opzichte van een vlak dat het molecuul in tweeën deelt. Bij de onevene is er symmetrie, zoowel wat gewicht als vorm aangaat, ten opzichte van een vlak dat door het middelste koolstofatoom gaat, of wil men, rondom een punt of rondom het middelste koolstofatoom.



Bij andere verbindingen, zooals de normale éénbasische vetzuren, is wel eene dergelijke symmetrie wat 't gewicht der groepen aangaat, ofschoon zij elkaar niet volkomen compenseeren, zichtbaar b.v.



maar 't verschil in vorm dier groepen kan eene rol spelen, die nog duidelijker wordt bij 't invoegen van zijketens.

Deze korte aanduidingen mogen voorloopig voldoende zijn.

§ 8. Nadat wij nu den invloed van de groep  $CH_3$ , één water-

<sup>1)</sup> Althans dodecylamine smelt bij  $25^\circ$ , tridecylamine bij  $27^\circ$ , tetradecylamine bij  $37^\circ$ , hexadecylamine bij  $45^\circ-46^\circ$ , septdecylamine bij  $49^\circ$ ; dus klein verschil bij den overgang van even tot oneven, groot bij dien van oneven tot even.

<sup>2)</sup> Bv. bij de koolwaterstoffen, de tweebasische zuren, de diaminen en hunne derivaten.

stofatoom vervangende, nagegaan hebben rijzen er andere vragen op b.v. deze: welken invloed de groep  $CH_2$  heeft als zij in de plaats van twee waterstofatomen treedt die aan 't zelfde koolstofatoom gebonden zijn, zooals in de groep  $CH_3$  of  $CH_2$  en verder welken invloed de groep  $CH$  heeft als zij in de plaats komt van de drie waterstofatomen der groep  $CH_3$ .

Ter beantwoording dezer vragen ontbreekt het materiaal bijna geheel. Van werkelijk vergelijkbare lichamen is hoofdzakelijk alleen bij de normale koolwaterstoffen sprake en dan nog slechts bij die met een even aantal koolstofatomen. Vergelijkt men de normale aliphatische koolwaterstoffen met de onverzadigde, die door invoering van de groep  $CH_2$  voor twee waterstofatomen der groep  $CH_3$  daaruit ontstaan kunnen, dan ziet men dat het smeltpunt daalt, zooals 't volgende lijstje aangeeft.

$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_3$	$\left  \begin{array}{l} - 26^\circ.5 \\ - 6^\circ.2 \\ + 10^\circ. \\ 22^\circ.5 \end{array} \right $	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH = CH_2$	$\left  \begin{array}{l} - 31^\circ.5 \\ - 12^\circ \\ + 4^\circ \\ 18^\circ \end{array} \right $
$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH_3$		$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH = CH_2$	
$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_3$		$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH = CH_2$	
$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH_3$		$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH = CH_2$	

Bij de zuren met de dubbele binding aan 't einde der keten schijnt 't zelfde plaats te hebben.

Vergelijkt men de verzadigde normale koolwaterstoffen met de onverzadigde, die er uit ontstaan kunnen door vervanging van de drie waterstofatomen eener groep  $CH_3$  door  $CH$ , dan ziet men dat het smeltpunt stijgt b.v.

$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_3$	$\left  \begin{array}{l} + 10^\circ \\ 22^\circ.5 \end{array} \right $	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot C \equiv CH$	$\left  \begin{array}{l} + 15^\circ \\ 26^\circ \end{array} \right $
$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH_3$		$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot C \equiv CH$	

't zelfde is ook bij zuren waar te nemen.

Eene andere vraag zij hier nog even geopperd, die eigenlijk eerst later of wel geheel vooraf behandeld moest worden, maar zich toch ook eenigermate aan de laatsten aansluit nl. deze: welke uitwerking op het smeltpunt van eene organische stof waargenomen wordt, wanneer waterstofatomen aan haar onttrokken worden zonder ze door iets te vervangen. Hier moet in aanmerking genomen worden de plaats in het molecuul waar de waterstofatomen worden verwijderd of anders gezegd de plaats der dubbele of drievoudige binding ten opzichte van andere groepen. Dat de eigenaardige symmetrie (configuratie) die hierbij kan optreden een grooten invloed op 't smeltpunt heeft is wel algemeen bekend; men denke slechts aan cis- en transverbindingen.

Vergelijken wij de verzadigde koolwaterstoffen met de onverzadigde

$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$-12^\circ$	$CH_3(CH_2)_9 CH=CH_2$	$-31^\circ.5$
$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$+5^\circ.5$	$CH_3(CH_2)_{11} CH=CH_2$	$-12^\circ.5$
$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$18^\circ.2$	$CH_3(CH_2)_{13} CH=CH_2$	$+4^\circ$
$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$28^\circ$	$CH_3(CH_2)_{15} CH=CH_2$	$18^\circ$
$CH_3(CH_2)_9 C \equiv CH$	?		
$CH_3(CH_2)_{11} C \equiv CH$	?		
$CH_3(CH_2)_{13} C \equiv CH$	$15^\circ$		
$CH_3(CH_2)_{15} C \equiv CH$	$26^\circ$		

dan blijkt dat door het onttrekken van twee waterstofatomen op de plaatsen 1 en 2 het smeltpunt daalt; door het wegnemen van nog twee waterstofatomen op dezelfde plaatsen rijst het wel maar blijft toch nog beneden dat der verzadigde. Dat de plaats waar zij worden weggenomen van invloed is blijkt daaruit dat de isomeeren waarin de waterstofatomen op de plaatsen 2 en 3 ontbreken hoger smelten:

$CH_3(CH_2)_8 C \equiv C - CH_3$  smelt bij  $-9^\circ$ ,  $CH_3(CH_2)_{10} C \equiv C \cdot CH_3$  bij  $+6^\circ.5$ ,  $CH_3(CH_2)_{12} C \equiv C - CH_3$  bij  $20^\circ$  en  $CH_3(CH_2)_{14} C \equiv C \cdot CH_3$  bij  $30^\circ$ .

Dergelijke verschillen zijn bij de van de onverzadigde koolwaterstoffen afkomstige zuren ook op te merken.

Vraagt men nu verder als er meer dan ééne dubbele of drievoudige binding ontstaat, waarbij dan weder de relatieve plaatsen in aanmerking moeten genomen worden, wat dan het effect op het smeltpunt zijn zal, dan schijnt eene verhooging te verwachten.

$(CH_3)_2 C = CH - CH = C \cdot (CH_3)_2$ smelt bij $4^\circ - 5^\circ$ ,	De correspondeerende verzadigde verbindingen zijn nog niet vast verkregen.
$CH = C - CH_2 - CH_2 - C - CH$ smelt bij $-6^\circ$ ,	
$CH \equiv C - CH_2 - C \equiv C - CH_3$ is bij $-60^\circ$ nog vloeibaar,	
$CH_3 \cdot C \equiv C - C \equiv C - CH_3$ smelt bij $64^\circ$ .	

Ook onder de zuren vindt men voorbeelden.

Wij keeren nu terug tot het vraagstuk welke uitwerking de groep  $CH_2$  heeft als zij twee waterstofatomen vervangt, en bespreken nog 't geval dat deze waterstofatomen niet aan 't zelfde koolstofatoom gebonden zijn, waardoor dus eene cyclische verbinding ontstaat; ook dan moet onderscheid gemaakt worden of een groep  $CH_3$



daarbij verdwijnt of niet. Dezelfde vraag zou voor de groep *CH* gedaan kunnen worden.

Wij behandelen tevens de vraag wat het effect zal zijn als men twee (4 of meer) waterstofatomen wegneemt niet van naburige koolstofatomen, maar van zulke die op verschillenden afstand van elkander zijn geplaatst, waardoor eveneens cyclische verbindingen ontstaan, terwijl ook weer onderscheid gemaakt moet worden of eene groep  $CH_3$  daarbij verdwijnt of niet.

Maar weder ontbreekt voldoende materiaal voor de beantwoording; zoodat wij ons tot enkele voorbeelden moeten beperken, waaruit misschien toch zou kunnen volgen dat de vorming van een cyclus, zoowel in 't eene als in 't andere geval, het smeltpunt meestal doet rijzen en wellicht eenige aanduiding dat het aantal koolstofatomen, dat aan den cyclus deelneemt, ook nog eene rol speelt.

Hiertoe diene het volgende overzicht bij waterstofonttrekking,

boterzuur smelt bij	+ 2°	cyclopropaancarboonzuur	bij 18° — 19°
pentaanzuur	— 20°	cyclobutaancarboonzuur	bij 0° nog vloeibaar
hexaanzuur	— 1°.5	cyclopentaancarboonzuur	bij —3° —4°
heptaanzuur	— 10°.5	cyclohexaancarboonzuur	31°
octaanzuur	16°.5	cycloheptaancarboonzuur	is eene vloeistof

aethylmalonzuur <sup>1)</sup>	111°.5	1.1 cyclopropaandicarboonzuur	140°
propylmalonzuur	96°	1.1 cyclobutaandicarboonzuur	158°
butylmalonzuur	101°.5	1.1 cyclopentaandicarboonzuur	176°—178°

pentaandizuur	97°.5	1.2 cis cyclopropaandicarboonz.	139°
		" trans "	175°
hexaandizuur	149°.5	1.2 cis cyclobutaandicarboonz.	138°
		" trans "	131°
heptaandizuur	105°	1.2 cis cyclopentaandicarboonz.	140°
		" trans "	160°
octaandizuur	140°	1.2 cis cyclohexaandicarboonz.	192°
		" trans "	215°

Dat bij verdere waterstofonttrekking aan den cyclus stijging van het smeltpunt regel schijnt te zijn toonen de volgende voorbeelden:

1 cyclopentencarboonzuur 120°, 1 cycloheptencarboonzuur 53°—54°,

1 cyclohexencarboonzuur 29° en een ander is vloeibaar,

1.3 cyclohexadieencarboonzuur 94°—95° en een ander 73°,

cyclohexatriencarboonzuur (benzoëzuur) 121°4.

<sup>1)</sup> Alleen in dit geval maakt 't verschil als men met dimethylmalonzuur 180° vergelijkt; in de beide volgende gevallen kunnen ook methyläethyl- 118°.5, diaethyl- 125°, methylpropylmalonzuur 107° ter vergelijking genomen worden.

Bij invoering van  $CH_2$  voor twee waterstofatomen tot een eyclus diene:

pentaandizuur	97°5	1.3 cyclobutaandicarboonzuur (cis en trans)	139° en 171°
heptaandizuur	105°	1.3 cyclohexaandicarboonzuur (cis en trans)	120° en 163°

Of deze stoffen allen in voldoende zuiveren staat zijn verkregen en of de opgegeven getallen wel allen werkelijke smeltpunten zijn mag betwijfeld worden, zoodat de gevolgtrekkingen, die hier gemaakt zijn niet dan onder voorbehoud aanvaard mogen worden.

§ 9. Wij komen nu tot een geval van vervanging der waterstof dat eigenlijk 't allereerst behandeld had moeten worden, nl. als chloor, of in 't algemeen een halogeen in hare plaats komt. In de voorbeelden van Tabel I daalde het smeltpunt, niettegenstaande het molecuulgewicht rijst en het is dus een ander geval dan bij zuurstof en stikstof, meer vergelijkbaar met het vervangen door de groep  $CH_3$ .

Van de overeenkomstige halogeenverbindingen smelten de joodverbindingen 't hoogst, de chloorverbindingen 't laagst, overeenkomende met de molecuulgewichtsvermeerdering, maar zelfs door het invoeren althans van één joodatoom rijst het smeltpunt slechts zeer weinig of daalt. Hexadekaan b.v. smelt bij 18°2, voor cetylchloride vond ik + 7°, cetyl bromide smelt bij 15°, cetyljodide bij 22°. Benzol smelt bij + 5°4, monochloorbenzol bij —44°9, monobroombenzol bij —31°1, monojoodbenzol bij —29°8.

Bespreken wij even de chloorverbindingen.

De monochloorderivaten der aliphatische koolwaterstoffen zijn bijna allen vloeistoffen waarvan nog geene smeltpunten bekend zijn; het eenige, door mij waargenomen, is dat van het cetylchloride en dit heeft een smeltpunt beneden dat der koolwaterstof; waarschijnlijk zal de plaats van het chloor in het molecuul invloed hebben en zal men het chlooratoom met een zoogenaamde zijketen moeten vergelijken, zoodat de symmetrie van het geheel een groote rol speelt. Men ziet dit bv. in het toluol welks smeltpunt rijst door het invoeren van een chlooratoom zoowel in de groep phenyl als in de groep methyl; in 't eerste geval ontstaat een biderivaat van benzol in 't tweede een van methaan, in beide gevallen dus een tweede zijketen die symmetrie in 't leven roept.

Er is in 't algemeen zeer weinig omtrent de aliphatische monohalogeenverbindingen bekend; behalve de in Tabel I opgegeven chloriden der zuren, die altijd lager smelten dan de zuren en ook dan de aldehyden, kent men in de aliphatische reeks slechts enkele gehoorde aldehyden en zuren en meestal alleen de begintermen waar de sym-

metrie zich vermoedelijk 't sterkst doet gevoelen evenals de moleculgewichtsvermeerdering en waarbij men dus stijgen van smeltpunt, ofschoon niet altijd, zou kunnen waarnemen; uit de opgaven komt het mij voor dat men geen besluit mag trekken tegen hetgeen de chloriden der zuren met betrekking tot de aldehyden en de chloriden der koolwaterstoffen met betrekking tot de koolwaterstoffen schijnen te leeren nl. dat het chloor, als het waterstof vervangt, eene uitwerking heeft analoog aan die van de groep methyl d. w. z. eene smeltpuntsverlaging veroorzaakt; alleen dan als het chloor symmetrie van het molecuul bewerkt kan het, evenals de groep methyl, eene verhooging teweeg brengen.

Worden er meer chlooratomen in een molecuul gebracht dan is, evenals in alle andere gevallen van substitutie, eene verhooging van smeltpunt 't gevolg, vooral als er drie chlooratomen aan één koolstofatoom komen. Bij meer chlooratomen heeft ook de onderlinge stand evenals de stand ten opzichte van andere groepen invloed.

Bij broom en joodverbindingen ziet men over 't algemeen hetzelfde.

§ 10. Zooals wij in § 1 en 2, 3 en 4 zagen wordt, zoowel door de invoering van zuurstof als door die van stikstof in de plaats van waterstof het smeltpunt in den regel verhoogd. Hiermede is echter niet de vraag beantwoord of eene combinatie dezer beide elementen tot een groep hetzelfde effect heeft; de mogelijkheid toch is denkbaar dat zulk eene groep evenals een halogeenaatoom het smeltpunt deed dalen. Het schijnt echter dat dit niet 't geval is. Zoowel de nitrosogroep  $NO$  als de oximidogroep  $NOH$  en de nitro-groep  $NO_2$  doen gewoonlijk het smeltpunt stijgen.

Men kan dit daaruit afleiden dat vele lichamen die vloeibaar zijn door de invoering dier groep in vaste lichamen overgaan, al is het dan ook dat bij sommigen de opgegeven smeltpunten ontledingspunten zijn. Tertiair nitrobutaan,  $\beta$  nitropropionzuur, nitrocapronzuur, aethaanoxim, propaanoxim enz., isonitrosoaceton, oximidoazijnzuur,  $\alpha$  en  $\beta$  oximidopropionzuur, oximidoboterzuur en valeriaanzuur zijn vaste stoffen.

Wanneer men op dezelfde wijze als tot nu toe gedaan werd voortgaat zou men nog kunnen vragen naar het effect van de diazo-, azo-, hydrazo- azoxygroep enz. op 't smeltpunt; maar daar hier niet naar volledigheid gestreefd is en men naar analogie haast eene smeltpuntsverhooging kan verwachten zullen wij deze en andere minder belangrijke punten laten rusten.



Aan het slot mijner verhandeling gekomen wil ik de opmerking niet achterwege laten dat geene te groote waarde aan de daarin gemaakte gevolgtrekkingen gehecht mag worden. Zij zijn slechts vingerwijzingen dat meer dan tot heden 't geval was naar stelselmatische completeering der verschillende reeksen van verbindingen dient gestreefd te worden.

Geen regel zonder uitzondering geldt ook hier, maar eer men van eene uitzondering spreekt moet nagegaan worden of de stof in zulk een voldoende staat van zuiverheid is verkregen dat het aangegeven smeltpunt het juiste is. Meermalen toch is alleen de vorming van een lichaam onder bepaalde omstandigheden het doel van een onderzoek geweest en heeft men zich tevreden gesteld als het ongeveer in samenstelling met het verwachte overeenkwam, maar niet den hoogsten graad van zuiverheid bereikt. Verder is hoogst zelden geconstateerd dat de stof na de smelting onveranderd was gebleven en weet men dus niet of 't opgegeven smeltpunt wel een smeltpunt is. Het kan, zooals in den aanvang reeds gezegd is, een ontledingspunt of een overgangspunt zijn. Bij een groot aantal organische verbindingen toch is aangetoond dat zij in meer dan eene modificatie kunnen optreden, die verscheidende physische eigenschappen, dikwijls zelfs verschillende smeltpunten hebben. Ook weet men dat vele stoffen door verwarming geheel of gedeeltelijk, naar gelang der temperatuur in chemische isomeeren kunnen overgaan en dat het streven der stof naar symmetrie hierbij een rol speelt, en het schijnt dat de meest symmetrische vorm ook de stabielste is; hierdoor kan dus het geval voorkomen dat men smeltpunten van mengsels heeft bepaald zonder het te weten.

Toch komt het mij voor dat de opgegeven regels in 't algemeen hunne geldigheid behouden en daarom in de praktijk van eenig nut zijn. Overzien wij ze nog eens, dan hebben wij vooreerst dat molecuulgewichtsvermeerdering, teweeggebracht door zuurstof of door stikstof, eene smeltpuntsverhooging tengevolge heeft. Is de werkelijke gewichtsvermeerdering constant, dan is de invloed op een lichter molecuul grooter dan op een zwaarder en in zoogenaamde homologe reeksen van verbindingen zal het increment van het smeltpunt dus met stijgend molecuulgewicht moeten afnemen, tenzij nog andere invloeden in tegengestelden zin werkzaam zijn. Het effect der molecuulgewichtsvermeerdering op het smeltpunt hangt ook van den aard van het element of de groep die haar veroorzaakt af en eveneens van dien van de stof zelve; zoo is bv. de invloed van  $OII$  en  $NH_2$  ofschoon deze groepen in gewicht



weinig verschillen, toch zeer verschillend in verschillende gevallen, bv. ingevoerd in eene aliphatische of in eene aromatische koolwaterstof, soms zelfs tegenovergesteld.

Uitzonderingen, zoodat smeltpuntsverlaging optreedt, schijnen er ook te zijn en het is mijn voornemen daarop nu en dan in kleine mededeelingen de aandacht te vestigen en ze zoo mogelijk door nauwkeuriger onderzoek op te helderen.

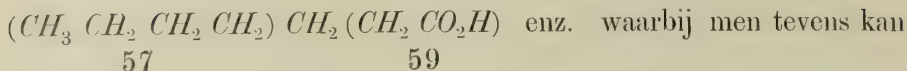
Over de eigenaardigheid der groep  $CH_3$  en der halogeenaatomen om dikwijls smeltpuntsverlaging te bewerken, ofschoon molecuulgewichtsverhooging plaats heeft, werd meer uitvoerig gehandeld vooral over de groep  $CH_3$ , die dit verschijnsel vertoont zoowel wanneer zij aan zuurstof of stikstof als wanneer zij aan koolstof gebonden wordt.

Hierbij werd meermalen over eene vormverandering van het molecuul gesproken waarbij natuurlijk niet zoozeer gedacht werd aan hypothesen over den vorm der moleculen als wel aan 't volgende. Wanneer rondom een koolstofatoom zich vier gelijke atomen of atoomgroepen bevinden, dan kan men wel aannemen dat, afgezien van hunne bewegingen, hun gemiddelde stand zal zijn op de hoekpunten van een regelmatigen tetraëder. Het komt mij echter hoogst onwaarschijnlijk voor dat dit nog 't geval zou zijn als de vier atomen of groepen ongelijk zijn en zelfs als een hunner van de overigen verschilt acht ik het 't waarschijnlijkst dat de gemiddelde plaats van allen eene andere is; dit is het wat met de benaming vormverandering in 't algemeen aangeduid is.

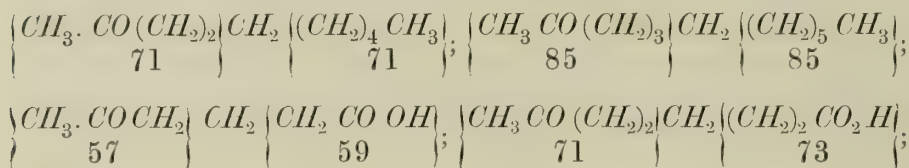
Een groot gewicht is verder gehecht aan de symmetrie der moleculen. Een zekere symmetrie ontstaat o. a. als tweemaal twee gelijke atomen of atoomgroepen met een koolstofatoom verbonden zijn, dus bv. als men heeft  $C^{\bullet}a, a, b, b$ , en deze schijnt een groote rol te spelen, waarop herhaaldelijk is gewezen. Zoo bv. bij sommige reeksen van aliphatische verbindingen met oneven aantal koolstofatomen als: normale koolwaterstoffen, normale tweebasische zuren, diaminen enz., welke verbindingen naar evenredigheid lager smelten dan die waarin zulk een koolstofatoom ontbreekt, zooals 't geval is bij die met even aantal, welke daarentegen in twee geheel gelijke helften te verdeelen zijn.

Dezelfde symmetrie (of een dergelijke) schijnt ook aanwezig als  $b$  en  $b$  van elkaar verschillen maar hetzelfde of bijna hetzelfde gewicht bezitten.

Men kan dit zien bij de normale éénbasische zuren van af den vijfden term ( $CH_3$   $CH_2$   $CH_2$   $CH_2$   $CO_2H$ );



opmerken, dat het relatieve verschil in gewicht tusschen de twee atoomgroepen steeds geringer wordt. Beschouwt men de 2 ketonen en 2 ketonzuren, waarvan het gedrag omgekeerd is, d. w. z. dat die met oneven aantal koolstofatomen relatief hooger smelten dan die met even aantal, dan ziet men dat dezelfde symmetrie hierin aanwezig is, maar juist bij die met even aantal



terwijl die met oneven aantal zich in twee stukken van gelijk of nagenoeg gelijk gewicht laten verdeelen.

Voor het dalen van het smeltpunt wanneer door substitutie een der beide soorten symmetrie wordt verbroken, het stijgen wanneer een van beiden hersteld of gedeeltelijk hersteld wordt, werden voorbeelden gegeven, waarbij hier nog dat van barnsteen- zuur gevoegd wordt; dit smelt bij 185°, monomethylbarnsteen- zuur bij 112°, symmetrisch dimethyl-para bij 197° (anti bij 120°), asymmetrisch dimethylbarnsteen- zuur bij 139°, trimethylbarnsteen- zuur bij 151°—152°, tetramethylbarnsteen- zuur bij 191°—192°.

Om de eigenaardigheid der groep  $CH_3$  nog meer te doen uitkomen werd gewezen op het effect van de groepen  $CH_2$  en  $CH$  zooals dit uit de weinige gegevens die men tot nog toe heeft schijnt te volgen, ook bij de vorming van cyclische verbindingen.

Een historisch overzicht is opzettelijk achterwege gelaten ten einde geen grooteren omvang te verkrijgen. De gegevens zijn grootendeels geput uit BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie 3<sup>de</sup> druk en uit KRAFFT's onderzoekingen; een ander gedeelte is afkomstig van onderzoekingen uit het organisch chemisch Laboratorium te Leiden.

TABEL I.  
Aliphatische normale

1. Aldehyden.	2. Zuurchloriden.	3. Zuren.	4. Amiden.	5. (2) Ketonen.
$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} C=O \\   \\ H \end{array}$ 44°.5 $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} C=O \\   \\ H \end{array}$ 52°.5 $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} C=O \\   \\ H \end{array}$ 58°.5 $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} C=O \\   \\ H \end{array}$ 63°.5	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} C=O \\   \\ Cl \end{array}$ -17° $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} C=O \\   \\ Cl \end{array}$ -1° $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} C=O \\   \\ Cl \end{array}$ +12° $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} C=O \\   \\ Cl \end{array}$ 23°	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} C=O \\   \\ OH \end{array}$ 43°.6 $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} C=O \\   \\ OH \end{array}$ 53°.8 $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} C=O \\   \\ OH \end{array}$ 62° $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} C=O \\   \\ OH \end{array}$ 69°.2	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} C=O \\   \\ NH_2 \end{array}$ 102° $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} C=O \\   \\ NH_2 \end{array}$ 104°.5 $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} C=O \\   \\ NH_2 \end{array}$ 107° $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} C=O \\   \\ NH_2 \end{array}$ 109°	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} C=O \\   \\ CH_3 \end{array}$ 28° $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} C=O \\   \\ CH_3 \end{array}$ 39° $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} C=O \\   \\ CH_3 \end{array}$ 48°. $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} C=O \\   \\ CH_3 \end{array}$ 55°.5
1. Koolwaterstoffen.	2. Chloriden.	3. Alcoholen.	4. Aminen.	5. Koolwaterstoffen.
$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ H \end{array}$ -12° $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ H \end{array}$ +5°.4 $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ H \end{array}$ 18°.2 $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ H \end{array}$ 28°	$C_{15} H_{31} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ Cl \end{array}$ +7°	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ OH \end{array}$ 24° $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ OH \end{array}$ 38° $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ OH \end{array}$ 49°.5 $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ OH \end{array}$ 59°	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ NH_2 \end{array}$ 28° $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ NH_2 \end{array}$ 37° $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ NH_2 \end{array}$ 46°	$C_{11} H_{23} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$ -6°.2 $C_{13} H_{27} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$ +10° $C_{15} H_{31} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$ 22°.5 $C_{17} H_{35} \begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$ 32°

TABEL II.  
Aliphatische normale

Koolwaterstoffen.	(2) Ketonen.
$CH_3 CH_2 (CH_2)_7 CH_3$ -32°	$CH_3 CO (CH_2)_7 CH_3$ 3°.5
$CH_3 CH_2 (CH_2)_8 CH_3$ -26°.5	$CH_3 CO (CH_2)_8 CH_3$ 15°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_9 CH_3$ -12°	$CH_3 CO (CH_2)_9 CH_3$ 21°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{10} CH_3$ -6°.2	$CH_3 CO (CH_2)_{10} CH_3$ 28°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{11} CH_3$ +5°.4	$CH_3 CO (CH_2)_{11} CH_3$ 34°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{12} CH_3$ 10°	$CH_3 CO (CH_2)_{12} CH_3$ 39°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{13} CH_3$ 18°.2	$CH_3 CO (CH_2)_{13} CH_3$ 43°.5
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{14} CH_3$ 22°.5	$CH_3 CO (CH_2)_{14} CH_3$ 48°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{15} CH_3$ 28°	$CH_3 CO (CH_2)_{15} CH_3$ 52°.5
$CH_3 CH_2 (CH_2)_{16} CH_3$ 32°	$CH_3 CO (CH_2)_{16} CH_3$ 55°.5

TABEL III.

Aliphatische normale  
éénbasische

Zuren.	(2) Ketonzuren.
$CH_3 CH_2 CO OH$ — 23°	$CH_3 CO CO OH$ + 11°.8
$CH_3 CH_2 (CH_2)_2 CO OH$ — 20°	$CH_3 CO (CH_2)_2 CO OH$ 33°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_3 CO OH$ — 1°.5	$CH_3 CO (CH_2)_3 CO OH$ 13°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_4 CO OH$ — 10°.5	$CH_3 CO (CH_2)_4 CO OH$ 41°
$CH_3 CH_2 (CH_2)_5 CO OH$ + 16°.5	$CH_3 CO (CH_2)_5 CO OH$ 30°

tweebasische

Zuren.	Ketonzuren.
$CH_2 (CH_2 CO OH)_2$ 97°.5	$CO (CH_2 CO OH)_2$ 135°
$CH_2 (CH_2 CH_2 CO OH)_2$ 105°	$CO (CH_2 CH_2 CO OH)_2$ 143°

TABEL IV.

Aliphatische normale  
éénbasische

Zuren.	(2) Alcoholzuren.
$CH_3 COOH$ + 16°.7	$CH_2 OH CO OH$ 78°
$CH_3 CH_2 COOH$ — 24°	$CH_3 CH OH CO OH$ 18°
$CH_3 CH_2 CH_2 COOH$ + 2°	$CH_3 CH_2 CH OH CO OH$ 44° ?
$CH_3 (CH_2)_2 CH_2 COOH$ — 20°	$CH_3 (CH_2)_2 CH OH COOH$ 31°
$CH_3 (CH_2)_3 CH_2 COOH$ — 1°.5	$CH_3 (CH_2)_3 CH OH COOH$ 73°
$CH_3 (CH_2)_4 CH_2 COOH$ — 10°.5	$CH_3 (CH_2)_4 CH OH COOH$ 60°
$CH_3 (CH_2)_5 CH_2 COOH$ + 16°.5	$CH_3 (CH_2)_5 CH OH COOH$ 69°.5
$CH_3 (CH_2)_{13} CH_2 COOH$ 62°	$CH_3 (CH_2)_{13} CHOH COOH$ 83°
$CH_3 (CH_2)_{15} CH_2 COOH$ 69°.2	$CH_3 (CH_2)_{15} CHOH COOH$ 85°



TABEL V.  
Aliphatische normale

Koolwaterstoffen.		Cyaniden.	
$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	$-12^\circ$	$CH_3(CH_2)_{10}CN$	$+4^\circ$
$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$	$+5^\circ,5$	$CH_3(CH_2)_{12}CN$	$19^\circ$
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	$18^\circ,2$	$CH_3(CH_2)_{14}CN$	$31^\circ$
$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$	$22^\circ,5$	$CH_3(CH_2)_{15}CN$	$53^\circ$
$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	$28^\circ$	$CH_3(CH_2)_{16}CN$	$41^\circ$

Koolwaterstoffen.	Cyaniden.	Dicyaniden.
$CH_4?$	$H\ C\ N - 14^\circ$	
$CH_3CH_3?$	$CH_3\ C\ N - 41^\circ$	$CN\ CN - 34^\circ,4$
$CH_3CH_2CH_3?$	$CH_3CH_2\ C\ N ?$	$CNCH_2\ CN + 30^\circ$
$CH_3(CH_2)_2CH_3?$	$CH_3(CH_2)_2\ C\ N ?$	$CN(CH_2)_2\ CN 52^\circ$

TABEL VI.

Amiden.		Methylamiden.	
R. $CO\ NH_2$		R. $CO\ NH\ CH_3$	
acetamide	$83^\circ$	acetmethylamide	$28^\circ$
trichlooracetamide	$141^\circ$	trichlooracetmethylamide	$106^\circ$
trimethylacetamide	$154^\circ$	trimethylacetmethylamide	$91^\circ$
heptylamide	$95^\circ$	heptylmethylamide	$9^\circ$
benzamide	$128^\circ$	trenzomethylamide	$78^\circ$
p. toluylamide	$159^\circ$	p. toluylmethylamide	$143^\circ$

R. $(CO\ NH_2)_2$		R. $(CO\ NH\ CH_3)_2$	
malonamide	$170^\circ$	malondimethylamide a.b.	$136^\circ$
methylmalonamide	$206^\circ$	methylmalondimethylamide a.b.	$154^\circ$
aethylmalonamide	$212^\circ$	aethylmalondimethylamide a.b.	$185^\circ$
dimethylmalonamide	$198^\circ$	dimethylmalondimethylamide a.b.	$123^\circ$
succinamide	$242^\circ$	succindimethylamide a.b.	$175^\circ$
methylsuccinamide	$175^\circ$	methylsuccindimethylamide a.b.	$115^\circ$
adipinamide	$220^\circ$	adipinedimethylamide a.b.	$153^\circ$

TABEL VII.

## Aliphatische normale

## éénbasische zuren

met oneven aantal C-atomen.				met even aantal C-atomen.			
$H$	$CO\ OH$	$+$	$8^{\circ}.6$	$CH_3$	$CO\ OH$	$+$	$16^{\circ}.7$
$CH_3\ CH_2$	$CO\ OH$	$-$	$23^{\circ}$	$CH_3\ (CH_2)_2$	$CO\ OH$	$+$	$2^{\circ}$
$CH_3\ (CH_2)_3$	$CO\ OH$	$-$	$20^{\circ}$	$CH_3\ (CH_2)_4$	$CO\ OH$	$-$	$1^{\circ}.5$
$CH_3\ (CH_2)_5$	$CO\ OH$	$-$	$10^{\circ}.5$	$CH_3\ (CH_2)_6$	$CO\ OH$	$+$	$16^{\circ}.5$
$CH_3\ (CH_2)_7$	$CO\ OH$	$+$	$12^{\circ}.5$	$CH_3\ (CH_2)_8$	$CO\ OH$		$31^{\circ}.4$
$CH_3\ (CH_2)_9$	$CO\ OH$		$28^{\circ}.5$	$CH_3\ (CH_2)_{10}$	$CO\ OH$		$43^{\circ}.6$
$CH_3\ (CH_2)_{11}$	$CO\ OH$		$40^{\circ}.5$	$CH_3\ (CH_2)_{12}$	$CO\ OH$		$53^{\circ}.8$
$CH_3\ (CH_2)_{13}$	$CO\ OH$		$51^{\circ}$	$CH_3\ (CH_2)_{14}$	$CO\ OH$		$62^{\circ}$
$CH_3\ (CH_2)_{15}$	$CO\ OH$		$59^{\circ}.8$	$CH_3\ (CH_2)_{16}$	$CO\ OH$		$69^{\circ}.2$

## tweebasische zuren.

	$CO\ OH$	$CO\ OH$	$189^{\circ}.5$		$CO\ OH$	$CO\ OH$	$185^{\circ}$
$CO\ OH\ CH_2$	$CO\ OH$	$134^{\circ}$		$CO\ OH\ (CH_2)_2$	$CO\ OH$	$149^{\circ}.5$	
$CO\ OH\ (CH_2)_3$	$CO\ OH$	$97^{\circ}.5$		$CO\ OH\ (CH_2)_4$	$CO\ OH$	$140^{\circ}$	
$CO\ OH\ (CH_2)_5$	$CO\ OH$	$105^{\circ}$		$CO\ OH\ (CH_2)_6$	$CO\ OH$	$133^{\circ}.5$	
$CO\ OH\ (CH_2)_7$	$CO\ OH$	$118^{\circ}$		$CO\ OH\ (CH_2)_8$	$CO\ OH$	$125^{\circ}.5$	
$CO\ OH\ (CH_2)_9$	$CO\ OH$	$108^{\circ}.5$					

TABEL VIII.

## Aliphatische

normale koolwaterstoffen.				Increment.
$CH_3$	$(CH_2)_7$	$CH_3$	— $51^\circ$	19°
$CH_3$	$(CH_2)_8$	$CH_3$	— $32^\circ$	
$CH_3$	$(CH_2)_9$	$CH_3$	— $26^\circ.5$	5°.5
$CH_3$	$(CH_2)_{10}$	$CH_3$	— $12^\circ$	14°.5
$CH_3$	$(CH_2)_{11}$	$CH_3$	— $6^\circ.2$	5°.8
$CH_3$	$(CH_2)_{12}$	$CH_3$	+ $5^\circ.4$	11°.6
$CH_3$	$(CH_2)_{13}$	$CH_3$	$10^\circ$	4°.6
$CH_3$	$(CH_2)_{14}$	$CH_3$	$18^\circ.2$	8°.2
$CH_3$	$(CH_2)_{15}$	$CH_3$	$22^\circ.5$	4°.3
$CH_3$	$(CH_2)_{16}$	$CH_3$	$28^\circ$	5°.5
$CH_3$	$(CH_2)_{17}$	$CH_3$	$32^\circ$	4°
$CH_3$	$(CH_2)_{18}$	$CH_3$	$36^\circ.7$	4°.7
$CH_3$	$(CH_2)_{19}$	$CH_3$	$40^\circ.4$	3°.7
$CH_3$	$(CH_2)_{20}$	$CH_3$	$44^\circ.4$	4°
$CH_3$	$(CH_2)_{21}$	$CH_3$	$47^\circ.7$	3°.3
$CH_3$	$(CH_2)_{22}$	$CH_3$	$51^\circ.1$	3°.4

## TABEL IX.

## Aliphatische

normale amiden.

---

	<i>H</i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	3°
	<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	83°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>CH<sub>2</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	79°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	115°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	114°—116° ?
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	100°—120° ?
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	95°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	110° ?
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	99°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	98° ?
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	80°—81° ?
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	102°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	98°5
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	104°
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	108° ?
<i>CH<sub>3</sub></i>	<i>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub></i>	<i>CO</i>	<i>NH<sub>2</sub></i>	106°—107°

---

(5 April 1897).







Untersuchungen  
über den Lichtwechsel von  $\beta$  Lyrae,

VON

**ANT. PANNEKOEK.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE.)**

Deel V. N<sup>o</sup>. 7.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
Juli 1897.





Untersuchungen  
über den Lichtwechsel von  $\beta$  Lyrae,

VON

**ANT. PANNEKOEK.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

**(EERSTE SECTIE.)**

Deel V. N<sup>o</sup>. 7.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MULLER.  
1897.



# Untersuchungen über den Lichtwechsel von $\beta$ Lyrae.

VON

ANT. PANNEKOEK.

---

Die Veränderlichkeit dieses Sterns, am 10<sup>ten</sup> September 1784 von Goodricke entdeckt <sup>1)</sup>, wurde von Argelander ausführlich untersucht in zwei Abhandlungen, welche er in 1844 und 1859 veröffentlicht hat <sup>2)</sup>. Nach dieser Untersuchung hat der Stern in einer Periode von 12<sup>d</sup> 22<sup>h</sup> zwei Minima ungleicher und zwei Maxima gleicher Helligkeit. Diese Maxima finden 3<sup>d</sup> 12<sup>h</sup> und 9<sup>d</sup> 12<sup>h</sup>,5 nach dem Hauptminimum statt, während das secundäre Minimum, wo der Stern nur halb so tief unter der Maximalhelligkeit sinkt, als im Hauptminimum, letzteres um 6<sup>d</sup> 9<sup>h</sup> folgt. Die Periodenlänge fand er nicht völlig constant, und aus den Beobachtungen von Goodricke (1784) Westphal (1817—18) Schwerd (1822—31) und seinen eigenen (1840—59) berechnete er folgende Formel für die Zeit des Hauptminimums. <sup>3)</sup>

$$1855 \text{ Jan. } 6 \text{ } 14^{\text{h}} \text{ } 57^{\text{m}} \text{ } 4^{\text{s}},9 \text{ M. Z. Bonn} + 12^{\text{d}} \text{ } 21^{\text{h}} \text{ } 47^{\text{m}} \text{ } 16^{\text{s}},837 \text{ E} \\ + 0^{\text{s}},303977 \text{ E}^2 - 0^{\text{s}},0000149454 \text{ E}^3.$$

---

<sup>1)</sup> Philosophical Transactions Bd 85 S. 153. (1785).

<sup>2)</sup> De stella  $\beta$  Lyrae variabili disquisitio (Bonn 1844) und  
De stella  $\beta$  Lyrae variabili Commentatio altera (Bonn 1859).

<sup>3)</sup> Commentatio altera S. 20.

wo E die Anzahl der seit dem ersten Minimum des Jahres 1855 verfloßenen Perioden ist. Er gab dort auch Tafeln, womit man für die folgenden Jahren bis 1870 die Zeiten des Minimums leicht berechnen konnte. Schönfeld hat diese fortgesetzt bis 1890. <sup>1)</sup>

Aus späteren Beobachtungen stellte es sich heraus dass die Minimumzeit von seinen Tafeln zu früh angegeben wurde. Auch fand E. Lindemann <sup>2)</sup> aus einer Reduction von zahlreichen Beobachtungen, von J. Plassmann in den Jahren 1887 bis 93 angestellt, dass die Gestalt der Lichtcurve sich auch geändert hatte. Er fand die beiden Maxima und das secundäre Minimum um  $3^d 12^h, 0.6^d 15^h, 8$  und  $9^d 16^h, 8$  später als das Hauptminimum. Dieses Resultat wurde durch eine Reduction meiner eigenen vierjährigen Beobachtungsreihe (1891—94) bestätigt, welche in den „Mittheilungen der Vereinigung für Freunde der Astronomie und Kosmischen Physik“ Jahrgang 6 S.177 veröffentlicht wurde. Dort wurde für die Zwischenzeit vom Hauptminimum bis zu den Maxima und dem secundären Minimum 3,4, 6,55, 9,7 Tage gefunden. Eine kleinere Reihe von H. Menze aus 1895, welche der Beobachter mir handschriftlich zur Verfügung stellte, ergab dafür 3,55, 6,65 und 10,05 Tage.

Um diese Aenderung der Lichtcurve weiter zu prüfen habe ich auch für die zwischenliegende Zeit aus den benutzbaren Materialien Resultate abzuleiten versucht. Zugleich habe ich mich bestrebt, durch Verbesserung der Argelander'schen Formel, die immer grösser werdende Abweichung von den Beobachtungen, die jetzt ungefähr 0,8 Tage ist, fortzuschaffen. Es sind schon zwei derartige Versuche angestellt, welche ich aber nicht als gelungen betrachten kann. Im Jahre 1887 hat Reed <sup>3)</sup> einige Beobachtungen angestellt, die eine Correction  $+ 0^d, 4705$  der Argelander'schen Formel gaben. Aus diesem Ergebniss, verbunden mit zwei Correctionen für 1865 und 1870 von Schönfeld, und eine für 1855 von Argelander, berechnete er die Formel

$$1855 \text{ Jan. } 6. 14^h 38^m, 0 \text{ M. Z. Paris } + 12^d 21^h 46^m 58^s, 3 \text{ E.} \\ + 0^s, 4217 \text{ E}^2 - 0^s, 00007 \text{ E}^3.$$

Diese wurde auch von Chandler in seinen beiden ersten Catalogen veränderlicher Sterne <sup>4)</sup> aufgenommen.

<sup>1)</sup> Vierteljahrsschrift der Astronomischen Gesellschaft. Jahrgang 23 S.67.

<sup>2)</sup> Mélanges mathématiques et astronomiques. Tome VII S.477.

<sup>3)</sup> Astronomical Journal Bd. VIII S. 69.

<sup>4)</sup> Astronomical Journal Bd. VIII S. 81 und Bd. XIII S. 89.



Sie genügt wohl den Beobachtungen aus der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts, doch nicht den älteren. Denn sie ist von der Argelander'schen um

$$-29^m,08 - 18^s,537 E + 0^s,117723 E^2 - 0^s,000055055 E^3.$$

verschieden. Für  $E = -1000$  und  $-2000$  (1820 und 1784) ist also die Abweichung von der Argelander'schen Formel  $+ 2^d 4^h 39^m$  und  $+ 10^d 22^h 58^m$ . Indem letztere mit den älteren Beobachtungen gut übereinstimmt, giebt die Reed'sche dort Abweichungen von mehreren Tagen. Diese Formel kann also nur als Interpolationsformel für beschränkte Zeit betrachtet werden. Neulich hat W. Schur eine Anzahl Beobachtungen aus den Jahren 1877—85 veröffentlicht <sup>1)</sup>, und aus seinem Ergebniss, vereinigt mit den Resultaten vieler anderen Astronomen aus der Zeit nach Argelander, folgende Formel gefunden.

$$1855 \text{ Jan. } 6. 15^h 28^m,0 \text{ M. Z. Bonn } + 12^d 21^h 47^m 23^s,72 E \\ + 0^s,315938 E^2 - 0^s,00001211 E^3.$$

welche von Chandler in seinem dritten Catalog <sup>2)</sup> aufgenommen worden ist. Obgleich er selbst diese Formel nicht als definitiv betrachtet, und es nothwendig urtheilt auch die älteren Resultate hinzuzuziehen, zeigt sich bei Berechnung, dass diese von seiner Formel gut dargestellt werden. Den neuesten Beobachtungen genügt sie aber, durch einen Fehler in seinen Rechnungen, nicht; er hat nl. die späteren Minima alle 424 zu hoch numerirt.

<sup>1)</sup> Astronomische Nachrichten, Bd 137 S. 197.

<sup>2)</sup> Astronomical Journal Bl. XVI S. 145.

## Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse.

Die Beobachtungen von *Goodricke*, *Westphal* und *Schwerd* wurden von Argelander berechnet; er giebt als Resultat dieser Rechnung für jeden Beobachter ein Normalminimum, n.l.

1784 Oct. 19	2 <sup>h</sup> 38 <sup>m</sup> ,9	± 82 <sup>m</sup> ,1	M. Z. Bonn
1818 April 10	12 <sup>h</sup> 29 <sup>m</sup> ,2	± 90 <sup>m</sup> ,5	„
1827 April 13	4 <sup>h</sup> 53 <sup>m</sup> ,4	± 42 <sup>m</sup> ,7	„

wo die beigesetzten Fehler, wie überall in Argelanders Abhandlungen, wahrscheinliche sind. Nach den Formeln und Tafeln, welche Argelander S. 20 seiner zweiten Abhandlung giebt sind die berechneten Zeiten

1784 Oct. 19	2 <sup>h</sup> 42 <sup>m</sup> 57 <sup>s</sup> ,6	Epoche E = —1988
1818 April 10	11 <sup>h</sup> 25 <sup>m</sup> 7 <sup>s</sup> ,3	—1040
1827 April 13	5 <sup>h</sup> 24 <sup>m</sup> 15 <sup>s</sup> ,6	— 785

Die Abweichungen der Beobachtungsergebnisse von diesen Zahlen sind

— 4 <sup>m</sup> 3 <sup>s</sup> ,6	= —0 <sup>d</sup> ,003	± 0 <sup>d</sup> ,086	(mittl. Fehler)
+ 64 <sup>m</sup> 4 <sup>s</sup> ,7	= +0 <sup>d</sup> ,045	± 0 <sup>d</sup> ,095	id
— 30 <sup>m</sup> 51 <sup>s</sup> ,6	= —0 <sup>d</sup> ,021	± 0 <sup>d</sup> ,044	id

Argelander hat aus diesen Beobachtungen auch jedesmal die Länge der Periode abgeleitet. Er giebt dafür

1784	12 <sup>d</sup> 19 <sup>h</sup> 42 <sup>m</sup>	± 33 <sup>m</sup>	(w. F.)
1818	12 <sup>d</sup> 21 <sup>h</sup> 19 <sup>m</sup> ,8	± 9 <sup>m</sup> ,7	id
1827	12 <sup>d</sup> 21 <sup>h</sup> 37 <sup>m</sup> 28 <sup>s</sup> ,9	± 48 <sup>s</sup> ,5	id

während die Rechnung giebt.

12 <sup>d</sup> 21 <sup>h</sup> 24 <sup>m</sup> 11 <sup>s</sup> ,025
12 <sup>d</sup> 21 <sup>h</sup> 35 <sup>m</sup> 56 <sup>s</sup> ,070
12 <sup>d</sup> 21 <sup>h</sup> 38 <sup>m</sup> 51 <sup>s</sup> ,964

Also sind die Abweichungen Beobachtung—Rechnung

$$\begin{aligned}
 -1^h 42^m 11^s,025 &= -0^d,071 \quad \pm 0^d,035 \quad (\text{m. F.}) \\
 -0^h 16^m 8^s,070 &= -0^d,0112 \quad \pm 0^d,0101 \quad ,, \\
 -0^h 1^m 23^s,064 &= -0^d,00096 \quad \pm 0^d,00084 \quad ,,
 \end{aligned}$$

Argelander hat auch die Zahlen publizirt, die für jeden Beobachtungstag die von Goodricke geschätzte Helligkeit angeben <sup>1)</sup>; für die beiden anderen Beobachter aber nicht. Die Lichtcurve, welche sich aus diesen Beobachtungen von Goodricke ergibt, ist seiner ersten Abhandlung hinzugefügt; sie giebt die Maxima  $3^d 20^h$  und  $9^d 14^h$ , und das secundäre Minimum  $6^d 13^h$  später als das Hauptminimum; diese Resultate sind aber wegen der grossen Abweichungen der einzelnen Beobachtungen sehr ungewiss, wie man auf der Zeichnung leicht sehen kann.

Die Beobachtungsergebnisse von *Argelander* selbst sind der „*Commentatio altera*“ entnommen. Er hat dort S. 7 drei Normalminima gegeben, die ich mit den Tafeln S. 22 und 23 verglichen habe. Diese Vergleichung giebt:

Beobachtung	w. F.	Rechnung	B—R.
1842 Sept. 20 $3^h 14^m 33^s \pm 19^m 58^s$		$3^h 7^m 28^s$	$+ 7^m 5^s$
1849 Dez. 17 $21^h 18^m 3^s \pm 19^m 2^s$		$21^h 0^m 17^s$	$+ 17^m 46^s$
1857 März 16 $22^h 13^m 11^s \pm 30^m 16^s$		$22^h 7^m 54^s$	$+ 5^m 17^s$

oder in Tagen

$$\begin{aligned}
 \text{Ep. } -348 \quad \text{B—R } + 0^d,005 \quad \pm 0^d,021 \quad (\text{m. F.}) \\
 -143 \quad \quad \quad + 0^d,012 \quad \pm 0^d,020 \quad ,, \\
 + 62 \quad \quad \quad + 0^d,004 \quad \pm 0^d,032 \quad ,,
 \end{aligned}$$

Die Beobachtungen der drei Perioden, welche Argelander zur Bildung der drei obenstehenden Normalepochen benutzte, hat er auch nach der Phase geordnet; Mittel daraus giebt er Seite 11 und 12. Eine graphische Darstellung dieser Zahlen, wie sie Argelander auch auf der jener Abhandlung beigefügten Zeichnung gegeben hat, gestattet folgende Elemente der Lichtcurve abzulesen.

<sup>1)</sup> Beobachtungen und Rechnungen über veränderliche Sterne. S. 44. (Bonner Beobachtungen Bd. VII.)

	1stes Max.	Sec. Min.	2tes Max.	Helligkeit im			
später als Hauptminimum				Hauptmin.	1sten Max.	Sec. Min.	2ten Max.
1ste Per.	3 <sup>a</sup> ,07	6 <sup>a</sup> ,47	9 <sup>a</sup> ,45	3,32	11,82	8,49	12,00
2te Per.	3 <sup>a</sup> ,12	6 <sup>a</sup> ,36	9 <sup>a</sup> ,39	3,24	12,52	8,75	12,38
3te Per.	3 <sup>a</sup> ,08	6,38	9 <sup>a</sup> ,75	3,42	12,76	8,52	12,75
Mittel ...	3 <sup>a</sup> ,09	6 <sup>a</sup> ,40	9 <sup>a</sup> ,53	3,33	12,37	8,59	12,38

Nach der mittleren Lichtcurve, welche Argelander Seite 23 mittheilt, hat man für diese Zahlen

$$3^d 2^h \quad 6^d 9^h \quad 9^d 12^h,5 \quad 3,35 \quad 12,27 \quad 8,54 \quad 12,36$$

also nahe mit obigen Mitteln übereinstimmend.

Die Beobachtungen von *J. A. C. Oudemans* <sup>1)</sup> sind vom Beobachter selbst ausführlich untersucht worden. Als Formel für die Minimumzeiten nahm er

$$1856 \text{ Jan. } 2 \ 22^h \ 18^m \ 40^s \text{ M. Z. Paris. } + \ 12 \ 21^h \ 45^m \ 10^s \text{ E.}$$

und fand als Correction  $+ 1^h,385 \pm 0^h,644$  (w. F.)

Als mittlere Epoche, wofür diese Bestimmung gültig ist, wird 1855 Mai 15 zu nehmen sein, wofür die E des obenstehenden Ausdruckes —18 ist. Die damit berechnete Minimumzeit ist Mai 15 14<sup>h</sup> 45<sup>m</sup> 40<sup>s</sup> M. Z. Paris = Mai 15 15<sup>h</sup> 4<sup>m</sup> 43<sup>s</sup> M. Z. Bonn. Nach Argelanders Tafeln, welche wir als Grundlage genommen haben fand dieses Minimum Mai 15 15<sup>h</sup> 26<sup>m</sup> 18<sup>s</sup> M. Z. Bonn statt, also 21<sup>m</sup> 35<sup>s</sup> = 0<sup>h</sup>,360 später. Die Correction welche die Argelander'schen Tafeln also brauchen, ist die Differenz  $+ 1^h,025$  oder  $+ 0^d,043 \pm 0,040$  (m. F.); die Epoche wird, von 1855 Jan. 6 abgerechnet  $+ 10$ .

In einer der Abhandlung beigegebenen Tafel, hat Oudemans die Lichtcurve nach seinen Beobachtungen gezeichnet. Diese Curve

<sup>1)</sup> Zweijährige Beobachtungen der meisten jetzt bekannten veränderlichen Sterne. (Wis- en Naturkundige Verhandelingen der Kon. Akademie. Deel III.)



hat die Maxima 3,16 und 9,75 Tage, und das secundäre Minimum 6,37 Tage nach dem Hauptminimum.

*E. Schönfeld* hat in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie zu Wien Bd 42. S. 146 eine grosse Anzahl Beobachtungen veränderlicher Sterne veröffentlicht, wobei er u. A. die des  $\beta$  Lyrae besonders untersucht hat. Er leitete mit Argelanders Tafeln 22 Epochen des Hauptminimums ab, die im Mittel eine Correction  $+ 0^h,10 \pm 0^h,40$  (w. F.) oder  $+ 0^d,004 \pm 0^d,025$  (m. F.), für Epoche 46 geltend, gaben. Die 10 von ihm beobachteten secundären Minima gaben die Correction  $+ 2^h,70 \pm 1^h,28$  (w. F.). Die Zwischenzeit der beiden Minima ergibt sich aus seinen Beobachtungen daher um  $2^h,60 \pm 1^h,3$  grösser als bei Argelander, also zu  $6^d 12^h,2$  oder in Tagen  $6^d,508 \pm 0,081$  (m. F.)

In den „Astronomischen Nachrichten“ Bd 75 S. 11 giebt er weitere Resultate aus den Mannheimer Beobachtungen. (1859 und 1865—68). Die Elemente der Lichtcurve, die er hieraus ableitete sind:

Maxima und sec. Min. später als Hauptmin.  $3^d 3^h,3$ ,  $6^d 9^h,1$ ,  $9^d 12^h,0$ .

Helligkeit dieser Phasen 3,62 12,70 8,88 12,40.

Aus einer Vergleichung der Minimumzeiten, durch diese Curve aus den Beobachtungen berechnet, mit den Argelander'schen Tafeln fand er als Correction der Zeit des Hauptminimums

$$\begin{aligned} \text{Ep. 291} \quad & + 0^h,887 \pm 17^m,49 \text{ (w. F.) oder} \\ & + 0^d,037 \pm 0^d,018 \text{ (m. F.)} \end{aligned}$$

und als Correction der secundären Minima

$$\begin{aligned} \text{Ep. 252} \quad & + 2^h,204 \pm 54^m,62, \text{ also die Zwischenzeit} \\ & 6^d 10^h,92 = 6^d,455 \pm 0,057 \text{ (m. F.)} \end{aligned}$$

Die Correction für Epoche 291 (1865) hat er auch in seinem „Zweiten Catalog veränderlicher Sterne“ Seite 59 mitgeteilt, wo er noch ein anderes Resultat, aus späteren Beobachtungen abgeleitet, hinzufügte nl.

$$\begin{aligned} 1870. \text{ Ep. 450.} \quad & + 2^h 53^m,6 \pm 21^m,30 \text{ (w. F.) oder} \\ & + 0^d,121 \pm 0,022. \text{ (m. F.)} \end{aligned}$$

Diese zwei Ergebnisse sind auch von Reed bei der Ableitung seiner Formel benutzt worden.

Die Beobachtungen von *Jul. F. J. Schmidt* gehören zweifelsohne zu den werthvollsten Materialien, die zur weiteren Erforschung des Lichtwechsels, aus der Zeit nach Argelander hinzugezogen werden können. Während seines Aufenthalts in Bonn und Olmütz hat er schon viele Beobachtungen angestellt; doch diese kommen kaum in Betracht neben den Beobachtungen zu Athen, wo das günstige Klima ihm fast tagtägliche Beobachtung des Sterns gestattete. Die Beobachtungen selbst, die handschriftlich in Potsdam aufbewahrt werden, sind leider nie veröffentlicht. Er hat aber für jedes Jahr die aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Minima in den „Astronomischen Nachrichten“ veröffentlicht. Bei der Ableitung hat er nicht das von Argelander und Schönfeld angewandte Verfahren benutzt, mit der Kenntniss der Lichtcurve bei jeder Beobachtung die entsprechende Zeit des Minimums zu suchen; er wollte sich von einer genauen Kenntniss der Lichtcurve unabhängig machen, und bestimmte die Minima, indem er durch die Punkte, die in einer graphischen Vorstellung die Beobachtungen angeben einfach eine Curve zog. In unsrem Klima wird diese Methode scheitern, da nur selten eine genügende Anzahl Beobachtungen in der Nähe eines Minimums angestellt werden kann; dadurch hat dieses Verfahren bei seinen Bonner und Olmützer Beobachtungen nicht viel Resultate gegeben; hier wäre Vergleichung mit einer Lichtcurve oder Condensation aller Beobachtungen in einer einzigen Periode besser gewesen. Bei den Athener Beobachtungen aber konnte er alle auf einander folgenden Maxima und Minima durch Curvenziehung bestimmen; und diese Bestimmungen geben zugleich ein treffliches Mittel, die Veränderlichkeit der Lichtcurve zu ermitteln, da sie von einer zuvor angenommenen Lichtcurvengestalt durchaus unabhängig sind.

Ich habe die von ihm publizirten Resultate mit den Arglander'schen Tafeln verglichen um daraus Correctionen von diese zu erhalten. Diese Vergleichung ist vollständig in den Tafeln enthalten, die diesem Aufsatze als Anhang beigegeben sind. Dort enthält die erste Columnne die vom Beobachter gegebene Zeit eines Minimums oder Maximums, in einem Decimalbruch eines Tages ausgedruckt, wie ich es überall in diesem Aufsatze gethan habe; die zweite das Gewicht, das er jedem Resultat erteilte, und die dritte die Abweichung von den, nach Argelanders Tafeln berechneten Zeiten des Hauptminimums. Für die ersten Jahren ist das Beobachtungsergebnis in Bonner Zeit ausgedruckt; für die späteren Jahren, mit 1869 anfangend, wo Schmidt Athener Zeit giebt, ist diese beibehalten und sind die berechneten Zeiten durch Addition von 0,046 (Längendifferenz) auch darin ausgedruckt.

Es giebt unter diesen Zahlen einige die stark abweichen. Zum Teil kann das durch Beobachtungsfehler entstanden sein, doch Schreib- und Druckfehler können auch vorkommen, wie offenbar die Angabe 1861 Nov. 24, 25<sup>h</sup>. eine sein muss. Um nicht die Endresultate durch solche abweichende Zahlen verderben zu lassen, habe ich alle ausgeschlossen, die bei den Hauptminima, Nebenminima und Maxima mehr als 1,0 resp. 1,5 und 2,0 Tage von den Jahresmitteln abweichen. Von den übrigen ist für jedes Jahr das Mittel genommen, wobei jeder Zahl das Gewicht der zweiten Columnne gegeben wurde. Diese Mittel sind folgende, wo zwischen Klammern die Anzahl gesetzt ist.

Jahr.	Hauptmin.	Erstes Max.	Sec. Min.	Zweites Max.
1845	— 0 <sup>d</sup> ,208 (4)	3 <sup>d</sup> ,603 (4)	6 <sup>d</sup> ,365 (4)	9 <sup>d</sup> ,624 (3)
46	— 0,062 (3)	3,341 (5)	6,210 (3)	9,533 (4)
47	+ 0,30 (1)	3,15 (1)		9,803 (2)
48	+ 0,105 (7)	3,607 (7)	6,324 (5)	9,175 (6)
49	— 0,306 (4)	3,162 (5)		9,290 (4)
52	— 0,01 (1)	2,683 (2)	6,021 (2)	9,07 (1)
53	+ 0,317 (3)	2,966 (2)	6,084 (2)	9,143 (4)
55	— 0,028 (5)	3,576 (3)	6,275 (2)	10,173 (4)
58	— 0,146 (12)		5,824 (9)	
59	+ 0,033 (14)	3,554 (15)	6,436 (14)	9,378 (16)
60	— 0,012 (19)	3,404 (18)	6,287 (18)	9,519 (17)
61	+ 0,020 (15)	3,273 (15)	6,282 (18)	9,328 (16)
62	+ 0,009 (16)	3,381 (17)	6,479 (16)	9,607 (19)
63	— 0,038 (18)		6,584 (18)	
64	+ 0,001 (17)	3,134 (17)	6,169 (17)	9,670 (16)
65	+ 0,164 (16)		6,423 (15)	
66	+ 0,117 (19)		6,607 (20)	
67	+ 0,060 (16)		6,423 (18)	
68	+ 0,311 (17)		6,649 (19)	
69	+ 0,171 (13)		6,973 (12)	
70	+ 0,121 (19)		6,767 (19)	
71	+ 0,253 (18)		6,857 (17)	
72	+ 0,276 (18)		6,909 (17)	
73	+ 0,184 (19)		6,785 (19)	
74	+ 0,289 (13)		6,861 (12)	
75	+ 0,220 (18)		6,728 (19)	
76	+ 0,338 (19)		6,783 (19)	
77	+ 0,295 (16)		6,867 (19)	

Jahr.	Hauptmin.	Sec. Min.
1878	+0 <sup>d</sup> ,328 (19)	6 <sup>d</sup> ,996 (17)
79	+ 0,383 (17)	6,846 (16)
80	+ 0,445 (18)	6,898 (16)
81	+ 0,343 (17)	7,040 (16)
82	+ 0,545 (19)	6,923 (15)
83	+ 0,479 (17)	6,904 (15)

In diesen Zahlen zeigt sich schon deutlich eine Zunahme mit der Zeit.

Sie wurden nun noch weiter zusammengezogen; dabei habe ich nicht die Summe der einzelnen Gewichte benutzt, sondern die Anzahl der Minima (resp Maxima), die zwischen Klammern steht; denn aus den Gewichten die Schmidt gab, scheint sich zu ergeben, dass nicht jedes Jahr ein gleicher Massstab für diese angewendet worden ist. Dagegen darf man annehmen, dass durchschnittlich in jedem Jahre die Minima gleich gut beobachtet werden konnten. Ich habe die Bonner und Olmützer Beobachtungen zu einem Mittel zusammengezogen, und die andere zu vier, wobei abwechselnd 6 und 7 Jahre benutzt wurden, so wie es in obenstehender Tafel die horizontalen Striche andeuten.

Ich erhielt also für die Minima

	Hauptmin.	Secund. Min.	Zwischenzeit	E
1845—55	— 0,004 ± 0,072	6,248 ± 0,48	6,252 ± 0,49	—142
1858—64	— 0,016 ± 0,020	6,326 ± 0,072	6,342 ± 0,074	+188
1865—70	+ 0,160 ± 0,035	6,628 ± 0,059	6,468 ± 0,069	+372
1871—77	+ 0,263 ± 0,018	6,823 ± 0,038	6,560 ± 0,042	+556
1878—83	+ 0,420 ± 0,023	6,935 ± 0,039	6,515 ± 0,045	+739

Alle beigesetzten Fehler sind mittlere, wie auch weiterhin in diesem Aufsätze überall mittlere Fehler benutzt werden. Bei ihrer Ableitung wurden nicht die reinen Abweichungen der Einzelwerthe vom Mittel benutzt, sondern diese zuerst um die Aenderung mit der Zeit, die lineär angenommen wurde, verbessert.

Für die Maxima sind die Zahlen zusammengezogen worden, nachdem für jedes Jahr die Correction des Hauptminimums abgezogen war. Die Mittel sind:

1845—55	Erstes Max.	3 <sup>d</sup> ,325	Zweites Max.	9 <sup>d</sup> ,470
1858—64	„	3,338	„	9,492

Es ist aber nicht gewiss, dass diese Zahlen wirklich die Zwischen-



zeit zwischen das Hauptminimum und den Maxima angeben; die Curve ist hier asymmetrisch; wenn man eine symmetrische Curve anwendet, findet man das erste Maximum zu spät, das zweite zu früh; und Schmidt hat über die Art dieser Ableitung nichts gesagt. Vergleichung der Resultate aus den Jahren 1845—55 mit Argelanders Ergebnissen scheint einen Einfluss dieser Asymmetrie anzudeuten.

Der Amerikanische Beobachter *E. F. Sawyer* hat in den „Astronomischen Nachrichten“ <sup>1)</sup> Helligkeitsschätzungen aus den Jahren 1879, 81, und 82 veröffentlicht. Ich habe diese nach der Phase geordnet, wobei alle mit : (unsicher) versehenen Beobachtungen ausgeschlossen wurden. Aus einer graphischen Vorstellung erhielt ich:

	Hauptmin.	Erst. Max.	Sec. Min.	Zweit. Max.				
	später als berechnetes Hauptminimum.				Helligkeit im Hauptmin. Erst. Max. Sec. Min. Zweit. Max.			
1878	0 <sup>d</sup> ,30	3 <sup>d</sup> ,70	6 <sup>d</sup> ,80	9 <sup>d</sup> ,80	4,2	11,4	8,8	11,4
1881	0,45	3,80	7,15	10,20	5,0	13,4	11,0	13,3
1882	0,60	3,50	7,00	10,00	4,9	13,5	12,0	13,5

Im Mittel erhält man für die vier Phasen:

$$0^d,45 \quad 3^d,67 \quad 6^d,98 \quad 10^d,00$$

Es wird aber nicht ausreichen jedem Jahresresultat ein gleiches Gewicht zu geben; besser wird es sein alle Beobachtungen zu einer Lichtcurve zu vereinigen. Nun scheint aber in 1878 eine andere Vergleichsternscale benutzt zu sein, als in den beiden anderen Jahren; letztere wurde auch zuerst am Schlusse der Beobachtungen des zweiten Jahres mitgetheilt. Nimmt man an dass 4,2 und 11,4 (die Helligkeit im Minimum und Maximum in 1878) der ersten Scale übereinstimmen mit 4,95 und 13,42 (Mittel aus die Helligkeitszahlen im Minimum und Maximum 1881—82) der zweiten, so kann man die Schätzungen des ersten Jahres in die Scale der beiden anderen ausdrücken, und sie mit einander vereinigen.

Ich habe diese Reduction für die Beobachtungen wo die Phase zwischen  $-1$  und  $+2$  Tage liegt ausgeführt, und diese darauf zu Mitteln aus je 4 zusammengezogen. Diese Mittel sind:

Phase	Hell.	Phase	Hell.
12 <sup>d</sup> ,00	11,95	12 <sup>d</sup> ,74	6,72
12,35	11,41	0,12	5,02

<sup>1)</sup> AN. Bd. 99 S. 297; Bd. 102 S. 214; Bd. 105 S. 330.

0 <sup>d</sup> ,52	5,10	1 <sup>d</sup> ,51	10,34
0 ,98	6,29	1 ,82	12,75
1 ,17	8,31		

Da bei den beiden ersten und beiden letzten dieser Phasen die Lichtcurve schon convex nach oben ist, sind nur die 5 mittlere benutzt, einen genaueren Werth für die Correction des Hauptminimums zu bestimmen. Dazu wurde eine parabolische Formel für die Darstellung der Helligkeit benutzt, und die Coefficienten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Es ergab sich dafür

$$\text{Helligkeit} = 5,701 - 4,917 t + 5,986 t^2 \quad (t \text{ in Tagen}).$$

Die Zeit des Minimums findet sich hieraus  $+ 0^d,411 \pm 0,033$ , gültig für Epoche 725.

Aus den Beobachtungen, die *W. Schur* angestellt hat <sup>1)</sup>, hat er selbst mit Hülfe der Argelander'schen Lichtcurve 7 Minima abgeleitet die im Mittel  $+ 7,4$  Stunden  $\pm 1,3$  als Correction der Argelander'schen Tafeln gaben. Es erschien mir besser, diese Correction aus dem gesammten Schätzungsmaterial abzuleiten; dazu benutzte ich die Mittelwerthe die Schur durch Zusammenziehung der Einzelbeobachtungen erhielt und die Seite 326 mitgeteilt sind. Eine graphische Ableitung ergab  $+ 8,0$  Stunden; es wurde auch aus folgenden sechs Mitteln eine parabolische Formel berechnet.

11 <sup>d</sup> 22 <sup>h</sup> ,1	8,5 (Gew. 7)	0 <sup>d</sup> 4 <sup>h</sup> ,8	3,2 (Gew. 6).
12 6 ,8	6,0 ( „ 6)	0 16 ,5	3,2 ( „ 8).
12 6 ,9	4,0 ( „ 7)	1 8 ,8	8,3 ( „ 5).

Es ergab sich:

$$\text{Helligkeit} = 3,166 - 1,794 t + 3,865 t^2$$

also die Zeit des Minimums  $+ 0^d,232 \pm 0,036$ . Betrachtet man aber diese Darstellung genauer, so sieht man dass bei den drei Mitteln, welche vor dem Minimum fallen, die Abweichung von der Formel positiv, bei dem 5<sup>ten</sup> aber, nach dem Minimum, stark negativ ist. Die Fehlervertheilung kann also nicht als genügend betrachtet werden. Die Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Zunahme etwas schneller ist als die Abnahme, dass also in der Formel ein Glied mit der dritten Potenz mitgenommen werden sollte. Führt man diese Rechnung aus, so erhält man

$$\text{Helligkeit} = 3,320 - 2,720 t + 3,368 t^2 + 0,908 t^3$$

und die Zeit des Minimums wird  $+ 0^d,353 \pm 0,042$ .

<sup>1)</sup> Astronomische Nachrichten. Bd. 137, S. 297sqq.

Ich habe jedoch, um zu sehen, ob vielleicht die asymmetrische Fehlervertheilung eine Folge der zufälligen Gruppierung der Einzelschätzungen war, diese nach der Phase geordnet und darauf Mittel aus je 5 genommen; in der Nähe des Minimums hat man folgende:

— 1 <sup>d</sup> ,56	11,88	+ 0 <sup>d</sup> 37	3,00
— 1,18	10,14	+ 0,77	2,90
— 0,73	7,82	+ 1,25	6,80
— 0,46	4,20	+ 1,80	9,94
— 0,25	4,02	+ 2,10	11,84
+ 0,13	3,80		

Diese sind durch eine symmetrische Curve mit einem Minimum  $+ 0^d,30$  von der Helligkeit 3,0 gut vorzustellen. Die Berechnung einer parabolischen Formel ergab:

$$\text{Helligkeit} = 3,122 - 2,585 t + 4,280 t^2$$

also das Minimum  $+ 0^d,303 \pm 0,060$ . An dem grossen mittleren Fehler ist hier zum grössten Theil die zufällige Gruppierung schuld. Bei der Ungewissheit, welche dieser verschiedenen Zahlen die beste ist, habe ich ihr Mittel angenommen also  $+ 0^d,296 \pm 0,046$ . Nach Correction um die Längendifferenz Strassburg—Bonn wird es  $+ 0^d,295 \pm 0,046$ , gültig für Epoche 724.

Schur hat seiner Abhandlung eine Tafel beigegeben, wo seine Mittelzahlen graphisch vorgestellt sind mit einer Curve die dadurch gezogen ist. Da diese jedoch etwas verzerrt erscheint, habe ich durch seine Mittel eine regelmässige Curve gezogen. Diese ergibt die Maxima und das secundäre Minimum 3,35, 6,60 und 9,60 Tage nach dem Hauptminimum.

*Fr. Schwab* hat in den „Astronomischen Nachrichten“ Bd. 92, S. 110 und Bd. 94, S. 250 einige Minima mitgeteilt, die er durch Curvenziehung aus seinen Beobachtungen abgeleitet hatte. Eine Vergleichung mit Argelanders Tafeln giebt die folgende Zusammenstellung wo die drei Columnen die beobachtete Zeit des Minimums, das Gewicht und die Abweichung von den Tafeln enthalten.

Hauptminima.				Secundäre Minima.			
1877.				1877.			
Juni	17,83	1	+ 0 <sup>d</sup> ,36	Juni	10,50	1	5 <sup>d</sup> ,90
„	30,83	$\frac{1}{2}$	+ 0,45	Juli	19,62	$\frac{1}{2}$	6,32
Juli	13,58	$\frac{3}{4}$	+ 0,28	Aug.	1,67	1	6,46
Aug.	8,37	$\frac{3}{4}$	+ 0,25				
Sept.	28,92	$\frac{3}{4}$	+ 0,15				
Oct.	12,17	$\frac{1}{2}$	+ 0,49				

Hauptminima.				Secundäre Minima.			
1878.				1878.			
April	11,04	$\frac{1}{2}$	$+ 0^d,59$	Juni	20,38	$\frac{3}{4}$	$6^d,36$
Juni	27,04	1	$+ 0,11$	Juli	29,71	$\frac{1}{2}$	$6,96$
Juli	22,96	$\frac{3}{4}$	$+ 0,21$	Aug.	10,79	$\frac{1}{2}$	$6,12$
Aug.	4,79	$\frac{3}{4}$	$+ 0,12$	„	23,92	$\frac{3}{4}$	$6,34$
„	17,87	1	$+ 0,29$	Sept.	6,54	$\frac{3}{4}$	$7,05$
„	30,83	1	$+ 0,34$				
Oct.	8,63	$\frac{3}{4}$	$+ 0,40$				

Im Mittel wird die Correction des Hauptminimums  $+ 0^d,261 \pm 0,039$ , und das secundäre Minimum  $6^d,41 \pm 0,14$ ; also die Zwischenzeit  $6^d,15 \pm 0,15$ . Die Beobachtungszeit ist Marburger M. Z. Auf Bonn reduzirt wird die Correction des Hauptminimums  $+ 0^d,256 \pm 0,039$  gültig für  $E = 653$ .

Wie schon oben erwähnt wurde, fand *W. M. Reed* <sup>1)</sup> aus seinen Beobachtungen in 1887 für Epoche 923 eine Correction  $+ 0^d,4705$ , die er zur Ableitung seiner Formel benutzte. Aus den von ihm mitgetheilten Resultaten der einzelnen Minima fand ich etwas von den seinigen verschiedene Correctionen, nl. aus der Vergleichung der durch Argelanders Curve abgeleiteten Minima mit der Rechnung  $+ 0,464 \pm 0,090$ , und aus denjenigen, die mit der Schönfeld'schen Curve abgeleitet waren,  $+ 0,457 \pm 0,077$ . Im Mittel ist also anzunehmen:

$$\text{Ep. 923} \quad \text{Corr.} + 0^d,460 \pm 0,084.$$

Die Reed'sche Formel wurde von *P. S. Yendell* an seinen Beobachtungen geprüft <sup>2)</sup>. Er fand im Mittel aus den Jahren 1888 bis 93 die Correction  $+ 0^d,004 \pm 0,041$ , für Epoche 1008. Der Unterschied zwischen den Formeln von Reed und Argelander ist für  $E = 1008$  gleich 0,508 Tage; also ergibt sich aus den Yendell'schen Beobachtungen eine Correction  $+ 0^d,512 \pm 0,041$  der Argelander'schen Formel.

Die Beobachtungen von *J. Plassmann* (1888—93) wurden von E. Lindemann in der schon oben erwähnten Abhandlung ausführlich discutirt. Lindemann fand dort eine Correction  $+ 0^d,13$  an der Ephemeride der „Annuaire du Bureau des Longitudes“, welche er benutzt hatte. Nun ist als Grundlage dieser Ephemeride bis 1888 die Argelander'sche Formel, für spätere Jahre jedoch die Reed'sche benutzt worden; es ist also nicht zulässig, die Beobach-

<sup>1)</sup> Astronomical Journal Bd. VIII S. 69.

<sup>2)</sup> Astronomical Journal Bd. XIV S. 47.



tungsmittel, die er S. 487 giebt, zu einer genaueren Ableitung zu benutzen. Dabei ist die Curve, wie er sie zeichnet, in der Nähe des Minimums asymmetrisch. Ich habe darum die Phasen, aus Vergleichung mit der Annuaire für 1888 abgeleitet, mit 0,5 Tag vermindert, und die Beobachtungen, nachdem sie nach der Phase geordnet waren, zu Mitteln aus je 5 zusammengezogen. Diese sind in der folgenden Tafel enthalten.

0 <sup>d</sup> 01—0,08	4 <sup>d</sup> 42	8,68	8 <sup>d</sup> 57	8,32
0,17—0,06	4,64	8,10	8,75	8,80
0,29 1,56	4,78	8,16	8,91	9,00
0,48—0,50	4,85	8,52	9,09	9,60
0,68 1,28	5,03	9,28	9,37	9,54
0,95 3,08	5,18	8,84	9,58	9,60
1,19 3,90	5,34	7,88	0,79	9,52
1,38 6,80	5,52	8,58	9,94	9,84
1,59 6,80	5,77	6,10	10,10	9,38
1,79 7,14	5,94	6,90	10,22	10,02
1,99 8,92	6,13	5,78	10,42	8,89
2,20 7,96	6,33	5,36	10,68	8,88
2,36 9,34	6,55	6,32	10,90	9,14
2,51 9,72	6,70	4,42	11,09	8,00
2,64 9,86	6,87	6,08	11,32	8,68
2,83 9,40	7,15	6,52	11,45	8,32
3,03 10,04	7,28	7,12	11,65	8,10
3,20 9,40	7,46	6,06	11,89	6,00
3,46 9,76	7,62	8,60	12,14	5,84
3,75 9,56	7,80	7,76	12,52	1,60
4,01 9,56	7,97	7,70	12,75	0,40
4,16 9,96	8,09	8,80		
4,23 9,84	8,34	9,02		

Aus den 12 Zahlen, welche bei den Phasen zwischen 11,89 bis 1,38 gehören, wurde wieder eine parabolische Formel zur Berechnung der Minimumzeit abgeleitet

$$\text{Helligkeit} = + 0,340 - 1,822 t + 4,507 t^2$$

woraus sich das Minimum auf  $+ 0^d,202 \pm 0,042$  ergibt. Als mittlere Epoche wurde 1015 gefunden; die Differenz Reed-Argelander war damals  $+ 0^d,513$ , also geben die Plassmannschen Beob-

achtungen die Correction  $+0^d,715 \pm 0,042$  für die Argelander'sche Formel.

Die Differenz dieses Resultats mit dem Lindemann'schen, das nach Verbesserung der Ephemeridencorrection für 1888 im  $-0^d,5$  zu  $+0^d,05$  wird, kommt besonders der Art der Curvenziehung zu Last. Lindemann zeichnet diese sehr asymmetrisch, mit der Zunahme viel langsamer als die Abnahme, während ich dafür in den Beobachtungen keine Anleitung gefunden habe.

Wie schon oben gesagt wurde, hat Lindemann das secundäre Minimum 6,65 Tage, die Maxima 3,5 und 9,7 Tage nach dem Hauptminimum gefunden. Verlegt man aber das Minimum 0,2 Tage nach rechts in der Curve, so sollten diese Zahlen eigentlich mit 0,2 Tage vermindert werden. Doch einwurfsfrei ist solch ein Verfahren nicht, weil zur Ableitung des Hauptminimums Zahlen benutzt sind, wobei ein Theil der Phasen um  $-0^d,5$  corrigirt war. Ich habe darum aus obenstehender Tafel aufs neue durch Curvenziehung diese Hauptphasen abgeleitet. Es wurde für die Zeit der Maxima und des secundären Minimums gefunden  $3^d,50$ ,  $6^d,62$  und  $9^d,85$ ; nach Abziehung der Correction des Hauptminimum findet man diese Phasen also 3,30 6,42 und 9,65 Tage nach dem Hauptminimum.

Wie oben gesagt, wurden meine Beobachtungen veröffentlicht in den „Mittheilungen der Vereinigung von Freunde der Astronomie und Kosmischen Physik.“ Ich theile hier die Mittel, aus je 5, nach der Phasen geordneten Beobachtungen mit.

$0^d10$	5,65	$4^d62$	12,72	$8^d33$	10,83
0,54	4,50	4,92	11,90	8,56	10,90
0,83	5,15	5,09	12,01	9,30	12,21
1,05	5,10	5,51	11,52	10,00	13,96
1,29	5,04	5,94	10,35	10,45	13,57
1,60	5,75	6,11	11,15	11,07	13,51
2,05	9,75	6,40	9,94	11,48	12,04
2,53	11,29	6,57	8,53	11,83	12,68
2,87	11,76	6,93	8,42	12,00	12,12
3,41	13,11	7,48	9,04	12,57	9,07
4,00	14,17	7,78	9,27	12,84	7,27
4,47	13,54	8,06	8,61		

Graphisch ergeben diese Normalhelligkeiten, für die Zeit und die Helligkeit der Minima und Maxima

Hauptmin.	0 <sup>d</sup> 8	Helligkeit	4,7
Erstes Max.	4,2	„	13,8
Secund. Min.	7,35	„	8,4
Zweites Max.	10,5	„	13,8

also die drei letzten Phasen 3<sup>d</sup>,4 6,55 und 9,7 Tage nach dem Hauptminimum. Dies sind die Resultate, wie sie in der erwähnten Abhandlung gefunden wurden. Die beiden Minima sind später auch durch Berechnung parabolischer Formeln abgeleitet. Für das Hauptminimum (benutzte Beobachtungsmittel 12<sup>d</sup>,57 bis 2<sup>d</sup>,05) wurde gefunden.

$$\text{Helligkeit} = 5,637 - 5,271 \, t + 3,237 \, t^2 \text{ also}$$

$$\text{Zeit des Minimums} + 0^{\text{d}},801 \pm 0,025 \, (E = 1105)$$

und für das secundäre Minimum (benutzte Mittel 5<sup>d</sup>,94 bis 8<sup>d</sup>,56):

$$\text{Helligkeit} = 8,624 - 0,669 \, (t-7) + 1,419 \, (t-7)^2 \text{ also}$$

$$\text{Zeit des Secundären Minimums} 7^{\text{d}},236 \pm 0,081$$

Nach der Rechnung ist die Zwischenzeit der Minima also 6<sup>d</sup>,435  $\pm$  0,085.

Verbessert man die Correction des Hauptminimums noch um die Längendifferenz Leiden—Bonn so wird sie  $+0^{\text{d}},808 \pm 0,025$

Die mir handschriftlich mitgetheilten Beobachtungen von *H. Menze* zu Sternberg, deren Resultat schon oben erwähnt wurde, sind nicht so zahlreich dass sie ein zusammenziehen von je 5 erlauben: ich theile hier aber Mittel aus je zwei mit.

0 <sup>d</sup> 10	4,14	3 <sup>d</sup> 20	9,05	6 <sup>d</sup> 40	8,72
0,60	3,02	3,28	11,74	6,66	9,01
1,10	4,56	3,90	10,83	7,40	6,18
1,30	4,02	4,54	10,56	7,54	7,92
1,69	6,55	4,94	12,16	7,95	8,25
2,07	8,69	5,26	10,12	8,30	9,04
2,58	9,36	5,71	9,09	8,57	9,22
3,04	9,63	5,93	10,59	8,87	10,00

9 <sup>d</sup> 30	10,24	10 <sup>d</sup> 87	11,37	12 <sup>d</sup> 59	8,96
9,80	10,16	11,22	11,85	12,81	6,34
10,05	11,83	11,62	12,28		
10,64	11,05	12,18	8,95		

Sie lassen graphisch folgendes ableiten

Hauptmin.	0 <sup>d</sup> 7	Helligkeit	3,7
Erstes Max.	4,25	„	11,0
Secund. Min.	7,35	„	7,6
Zweites Max.	10,75	„	11,5

Eine Rechnung nach der üblichen Art ergab für die Helligkeit in der Nähe des Hauptminimums

$$5,264 - 5,605 \, t + 3,802 \, t^2$$

und für die Zeit des Minimums  $+ 0^d,737$  oder nach Verbesserung um die Längendifferenz.

$$+ 0^d,718 \pm 0,061 \text{ für Epoche 1148}$$

Während der Bearbeitung dieses Aufsatzes erschien eine Beobachtungsreihe von *S. Glasenapp* <sup>1)</sup> aus den Jahren 1892—94. Der Beobachter leitet daraus eine Correction  $+ 0,66$  Tage an Arge-landers Formel ab. Aus einer graphischen Darstellung der von ihm pag. 117 mitgetheilten Beobachtungsmittel fand ich jedoch  $+ 0,80$  Tage; man ersieht leicht auf der Zeichnung der Lichtcurve, die er seiner Abhandlung hinzufügt, dass die Curve in der Nähe des Hauptminimums verzerrt gezeichnet ist. Für die Maxima und das secundäre Minimum fand ich aus der Curve

Hauptmin.	0 <sup>d</sup> 80	Helligkeit	3,0
Erstes Max.	3,90	„	11,2
Secund. Min.	7,25	„	7,25
Zweites Max.	10,80	„	11,5

Diese drei letzten Phasen kommen also 3,10, 6,45 und 10,00 Tage nach dem Hauptminimum. Berechnet man nach der schon

<sup>1)</sup> Iswestija Russkowa Astronomitscheskowa Obschtschestwa Bd. 5 pag. 153.



oft benutzten Methode eine Formel für die Helligkeit in der Nähe des Hauptminimums, so findet man  $3,720 - 6,841 t + 4,081 t^2$ , woraus die Zeit des Minimums sich zu  $+ 0^d,838 \pm 0,028$  ergibt, gültig für Epoche 1103.

### Berechnung einer Formel für die Hauptminima.

Für die Ableitung einer Formel aus diesen Resultaten sind nur die Correctionen der Epochen des Hauptminimums benutzt, und nicht die Periodenlängen, die Argelander aus den älteren Beobachtungen abgeleitet hat. Da das ganze zur Verfügung stehende Material einige Tausende Perioden umfasst, sind in den Gleichungen für die Epochencorrectionen die Coefficienten der Periodenlänge, des zweiten und des dritten Gliedes von der Ordnung  $10^3$ ,  $10^6$  und  $10^9$ ; in den Gleichungen für die Periodenlänge dagegen sind sie von der Ordnung 1,  $10^3$  und  $10^6$ . Um Coefficienten gleicher Ordnung zu haben sollte man daher diese Gleichungen für die Periodenlänge mit 1000 multiplizieren. Argelander fand für den mittleren Fehler der von ihm aus den Beobachtungen von Goodricke Westphal und Schwerd abgeleiteten Periodenlänge resp. 0,035, 0,0101 und 0,00084; in den mit 1000 multiplizierten Gleichungen werden die mittleren Fehler also 35, 10,1 und 0,84. Er ist nun deutlich, dass sie gar nicht in Betracht kommen neben den Gleichungen für die Epochencorrectionen, die mittlere Fehler zwischen 0,095 und 0,018 haben.

Wie sich aus den verschiedenen mittleren Fehlern der Correctionen des Hauptminimums herausstellt, kann man zur Ableitung einer neuen Formel nicht allen Resultaten dasselbe Gewicht geben. Es ist jedoch sehr fraglich ob man die Gewichte den Quadraten der mittleren Fehler umgekehrt proportional annehmen kann; jeder Beobachter und Rechner hat seine eigene Art Resultate abzuleiten; ich habe wohl versucht durch Neuberechnung der dazu geeigneten Beobachtungszahlen die Ergebnisse möglichst gleichartig zu erhalten, doch aus einer Vergleichung der von verschiedenen Beobachtern für dieselbe Zeit erhaltenen Correctionen (siehe z. B. Plassmann und

Yendell  $+0,71$  und  $+ 0,51$ , beide für 1890 geltend) zeigt sich, dass auch persönliche Differenzen hier Einfluss haben.

Im Allgemeinen sind die Correctionen des Hauptminimums und deren mittlere Fehler nach zwei Methoden abgeleitet, entweder durch Mitteln einer Anzahl gesonderten Minima, welche durch Vergleichung mit Tafeln (Argelander, Schönfeld), oder durch Curvenziehung (Schmidt, Schwab) bestimmt sind, oder durch Berechnung einer parabolischen Curve aus den Beobachtungsmitteln, nachdem diese auf einer Periode zusammengebracht sind. Es ist nicht gewiss, dass die nach beiden Methoden berechneten mittleren Fehler für deren relative Genauigkeit einen guten Massstab geben. Auch können zufällige Gruppierungen die erhaltenen mittleren Fehler beeinflussen; nur dadurch finde ich es begreiflich, wie das Resultat aus den wenigen Schwab'schen Minima aus 2 Jahren einen kleineren mittleren Fehler hat, als z. B. das Plassmannsche Resultat, das aus 6 Jahre Beobachten abgeleitet ist, indem das Resultat aus meiner vierjährigen Reihe wieder einen viel kleineren mittleren Fehler hat. Es wird aber, wenn man diese Umstände gehörig berücksichtigen will, eine gewisse Willkürlichkeit nie ganz zu vermeiden sein.

Die Gewichte, welche ich benutzt habe, sind in der folgenden Zusammenstellung der Resultate in der vierten Columnne gesetzt.

Tafel der Correctionen der Argelander'schen Formel.

Epoche.	Correction.	mittl. Fehler.	Gewicht.	Beobachter.	Jahr.
—1988	— 0,003	$\pm 0,086$	1	Goodricke	1784
1040	$+ 0,045$	095	1	Westphal	1818
785	— 0,021	044	3	Schwerd	1827
349	$+ 0,005$	021	5	Argelander	1842
143	$+ 0,012$	020	5	„	1849
— 142	— 0,004	072	1	Schmidt	1849
$+ 10$	$+ 0,043$	040	3	Oudemans	1855
46	$+ 0,004$	025	4	Schönfeld	1856
62	$+ 0,004$	032	4	Argelander	1857
188	— 0,016	020	5	Schmidt	1861
291	$+ 0,037$	018	5	Schönfeld	1865
362	$+ 0,160$	035	4	Schmidt	1868
450	$+ 0,121$	022	5	Schönfeld	1870
556	$+ 0,263$	018	5	Schmidt	1874
653	$+ 0,256$	039	2	Schwab	1878

Epoche.	Correction.	mittl. Fehler.	Gewicht.	Beobachter.	Jahr.
724	+ 0,295	$\pm$ 0,046	3	Schur	1880
725	+ 0,411	033	4	Sawyer	1880
739	+ 0,420	023	5	Schmidt	1881
923	+ 0,460	084	1	Reed	1887
1008	+ 0,512	041	3	Yendell	1890
1015	+ 0,715	042	4	Plassmann	1890
1103	+ 0,838	028	4	Glassenapp	1894
1105	+ 0,808	025	4	Pannekoek	1894
1149	+ 0,718	061	2	Menze	1895

Argelander hat, weil die Periodenlänge sich nicht-linear veränderlich zeigte, eine Reihe nach Potenzen der Zeit gewählt, wobei er noch die dritte Potenz mitnahm, und es ist zuerst zu versuchen, ob diese Function mit Abänderung der Coefficienten die neueren Resultate noch vorstellen kann. Man erhält dann Gleichungen von der Gestalt

$$\text{Correction} = x + E y' + E^2 z' + E^3 u'$$

Um die Gleichungen möglichst homogen zu machen, ist  $E/_{1000} = E'$  eingeführt, und als Unbekannte wurden  $10^3 y' = y$ ,  $10^6 z' = z$  und  $10^9 u' = u$  gewählt, wodurch die Gleichungen werden:

	Rechnung	B—R
$x - 1,988 y + 3,9522 z - 7,8570 u = - 0,003$	$- 0,0085$	$+ 0,0055$
$x - 1,040 y + 1,0816 z - 1,1248 u = + 0,045$	$+ 0,0409$	$+ 0,0041$
$x - 0,785 y + 0,6162 z - 0,4837 u = - 0,021$	$+ 0,0098$	$- 0,0308$
$x - 0,348 y + 0,1211 z - 0,0421 u = + 0,005$	$- 0,0255$	$+ 0,0305$
$x - 0,143 y + 0,0204 z - 0,0029 u = + 0,012$	$- 0,0176$	$+ 0,0296$
$x - 0,142 y + 0,0202 z - 0,0029 u = - 0,004$	$- 0,0176$	$+ 0,0136$
$x + 0,010 y + 0,0001 z + 0,0000 u = + 0,043$	$+ 0,0026$	$+ 0,0404$
$x + 0,046 y + 0,0021 z + 0,0001 u = + 0,004$	$+ 0,0096$	$- 0,0056$
$x + 0,062 y + 0,0038 z + 0,0002 u = + 0,004$	$+ 0,0130$	$- 0,0090$
$x + 0,188 y + 0,0353 z + 0,0066 u = - 0,016$	$+ 0,0466$	$- 0,0626$
$x + 0,291 y + 0,0847 z + 0,0246 u = + 0,037$	$+ 0,0837$	$- 0,0467$
$x + 0,372 y + 0,1384 z + 0,0515 u = + 0,160$	$+ 0,1194$	$+ 0,0406$
$x + 0,450 y + 0,2025 z + 0,0911 u = + 0,121$	$+ 0,1596$	$- 0,0386$
$x + 0,556 y + 0,3091 z + 0,1719 u = + 0,263$	$+ 0,2254$	$+ 0,0376$
$x + 0,653 y + 0,4264 z + 0,2784 u = + 0,256$	$+ 0,2945$	$- 0,0385$
$x + 0,724 y + 0,5242 z + 0,3795 u = + 0,295$	$+ 0,3525$	$- 0,0575$

$$\begin{array}{rclclcl}
x + 0,725 & y + 0,5256 & z + 0,3811 & u = + & 0,411 & + 0,3535 & + 0,0575 \\
x + 0,739 & y + 0,5461 & z + 0,4036 & u = + & 0,420 & + 0,3658 & + 0,0542 \\
x + 0,923 & y + 0,8519 & z + 0,7863 & u = + & 0,460 & + 0,5496 & - 0,0896 \\
x + 1,008 & y + 1,0161 & z + 1,0242 & u = + & 0,512 & + 0,6500 & - 0,1380 \\
x + 1,015 & y + 1,0302 & z + 1,0457 & u = + & 0,715 & + 0,6585 & + 0,0565 \\
x + 1,103 & y + 1,2166 & z + 1,3420 & u = + & 0,838 & + 0,7743 & + 0,0637 \\
x + 1,105 & y + 1,2210 & z + 1,3492 & u = + & 0,808 & + 0,7770 & + 0,0310 \\
x + 1,149 & y + 1,3202 & z + 1,5169 & u = + & 0,718 & + 0,8394 & - 0,1214
\end{array}$$

Diese Gleichungen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate gelöst. Die erhaltenen Normalgleichungen sind

$$\begin{array}{rcl}
82,0000 & x + 30,1550 & y + 38,8066 & z + 18,0043 & u = + & 20,7750 \\
30,1550 & x + 38,8066 & y + 18,0043 & z + 45,9886 & u = + & 18,7366 \\
38,8066 & x + 18,0043 & y + 45,9886 & z - 4,8471 & u = + & 18,1126 \\
18,0043 & x + 45,9886 & y - 4,8471 & z + 93,1125 & u = + & 18,2289
\end{array}$$

Die Eliminationsgleichungen sind

$$\begin{array}{rclcl}
27,7173 & y + 3,7334 & z + 59,3676 & u = + & 11,0968 \\
27,1204 & z - 18,6704 & u = + & & 6,7861 \\
20,3912 & u = + & & & 2,5782
\end{array}$$

Die Unbekannten ergeben sich hieraus

$$\begin{array}{rclcl}
u = + & 0,1264 & \text{Gewicht} & 20,39 \\
z = + & 0,3372 & „ & 16,53 \\
y = + & 0,1754 & „ & 6,71 \\
x = + & 0,0009 & „ & 32,20
\end{array}$$

Durch Substitution in der obenstehenden Tafel der Fehlergleichungen, wurden die Zahlen erhalten, welche dort in der zweitletzten Columnne stehen; Vergleichung mit den Beobachtungsergebnissen ergibt als übrigbleibende Fehler die Zahlen der letzten Columnne. Die Summe ihrer mit den respectiven Gewichten multiplicirten Quadrate ist 0,2373, während aus der Elimination [nn 4] = 0,2394 gefunden wurde. Dadurch wird der mittlere Fehler einer Gleichung mit Gewicht 1 zu  $\sqrt{0,0118} = 0,109$ , und die mittlere Fehler der Unbekannten  $x$   $y$   $z$   $u$  werden zu

$$0,0168 \quad 0,0420 \quad 0,0268 \quad 0,0241$$

Die Correction der Argelander'schen Formel wird nun



$$+ 0,001 + 0,000175 E + 0,000\ 000\ 337 E^2 + \\ + 0,000\ 000\ 000\ 126 E^3$$

Führt man die Argelander'sche Formel in Decimalbrüche eines Tages über, so wird sie

$$1855\ \text{Jan.}\ 6,623\ \text{M. Z. Bonn} + 12,907\ 834\ E. \\ + 0,000\ 003\ 518\ E^2 - 0,000\ 000\ 000\ 173\ E^3$$

Bringt man die nun gefundenen Correctionen an, und führt man, statt Bonner, Greenwich M. Z. ein (Längendifferenz 0,020) so wird die neue Formel

$$1855\ \text{Jan.}\ 6,604\ \text{M. Z. Greenwich} + 12,908\ 009\ E \\ + 0,000\ 003\ 855\ E^2 - 0,000\ 000\ 000\ 047\ E^3$$

wo die mittleren Fehler der Coefficienten resp. 17, 42, 27 und 24 ihrer letzten Decimalstellen sind. Die Darstellung der Beobachtungen durch diese Formel kann als vollkommen genügend betrachtet werden. Zwar sind, mit Ausnahme von sechs im Anfange überall die Abweichungen B—R grösser als die mittleren Fehler der Minima; doch darin ist nur ein Zeugniß zu erblicken, dass die beigesetzten mittleren Fehler in Bezug auf der wirklichen Ungenauigkeit der Ergebnisse zu klein sind. Die Abweichungen folgen nirgendwo einen bestimmten Gang (es giebt 11 Zeichenwechsel neben 12 Zeichenfolgen); man hat daher keine Anleitung zu versuchen durch eine andre Function eine noch nähere Uebereinstimmung hervorzurufen.

Nach dieser Formel ist die Periodenlänge von der Argelander'schen verschieden um

$$+ 0^d,000\ 175 + 0^d,000\ 000\ 674\ E + 0^d,000\ 000\ 000\ 378\ E^2$$

Für die Epochen — 1988 — 1040 und — 785 weicht diese neue Rechnung  $+ 0^d,0003 - 0^d,00011$  und  $- 0,00011$  von der Argelander'schen ab, während die Beobachtungsergebnisse (siehe pag. 7) davon  $+ 0^d,071 - 0^d,0112$  und  $- 0^d,00096$  abweichen. Die Uebereinstimmung bleibt also ganz, wie bei der Argelander'schen Formel, und alles was Argelander darüber sagt (Commentatio altera S. 25), namentlich über die grosse Abweichung von fast 2 Stunden bei Goodricke's Periode, gilt auch hier.

Um die Vergleichung von Beobachtungsergebnissen mit dieser neuen Formel zu erleichtern, habe ich die folgende Tafel berechnet, die jedes zwanzigste Minimum zwischen den Epochen — 500 und + 1500 enthält. Es sind die Differenzen dieser Epochen beigeschrieben worden, die gestatten, durch jedesmalige Addition des zwanzigsten Theiles, alle zwischenliegenden Minima leicht zu finden. Die Vernachlässigung der zweiten Differenzen giebt in Maximo nur einen Fehler von 4 Einheiten der vierten Stelle; man findet also die dritte Stelle richtig; und diese Genauigkeit wird in der Praxis immer ausreichen. Will man genauer rechnen, so genügt es, zuerst durch Interpolation in der Mitte jedes zehnte Minimum zu berechnen, und darauf durch lineäre Interpolation die anderen zu finden.

Tafel der Epochen des Hauptminimums.

E.	Minimumzeit	Zwischenzeit	E.	Minimumzeit	Zwischenzeit
— 500	1837 Mai 7,5691	258,0840	— 100	51 Juni 25,8417	258,1463
480	38 Jan. 20,6531		80	52 März 9,9880	
460	38 Oct. 5,7402	0871	60	52 Nov. 23,1374	1494
440	39 Juni 20,8304	0902	40	53 Aug. 8,2899	1525
420	40 März 4,9237	0933	— 20	54 April 23,4454	1555
400	40 Nov. 18,0203	0966	0	55 Jan. 6,6040	1586
380	41 Aug. 3,1199	0996	+ 20	55 Sept. 21,7657	1617
360	42 April 18,2226	1027	40	56 Juni 5,9306	1649
340	43 Jan. 1,3285	1059	60	57 Febr. 19,0985	1679
320	43 Sept. 16,4375	1090	80	57 Nov. 4,2694	1709
300	44 Mai 31,5496	1121	100	58 Juli 20,4434	1740
280	45 Febr. 13,6649	1153	120	59 April 4,6205	1771
260	45 Oct. 29,7832	1183	140	59 Dez. 18,8007	1802
240	46 Juli 14,9046	1214	160	60 Sept 1,9839	1832
220	47 März 30,0291	1245	180	61 Mai 18,1702	1863
200	47 Dez. 13,1567	1276	200	62 Jan. 31,3596	1894
180	48 Aug. 27,2875	1308	220	62 Oct. 16,5521	1925
160	49 Mai 12,4214	1339	240	63 Juli 1,7476	1955
140	50 Jan. 25,5584	1370	260	64 März. 15,9462	1986
120	50 Oct. 10,6985	1401	280	64 Nov. 29,1478	2016
— 100	1851 Juni 25,8417	258,1432	+ 300	1865 Aug. 14,3524	258,2046

	E.	Minimumzeit	Zwischenzeit		E.	Minimumzeit	Zwischenzeit
+	300	1865 Aug. 14,3524	258,2077	+	900	1886 Oct. 30,9004	258,2981
	320	66 April 29,5601	2107		920	87 Juli 16,1985	3011
	340	67 Jan. 12,7708	2138		940	88 März 30,4996	3041
	360	67 Sept. 27,9846	2168		960	88 Dez. 13,8037	3072
	380	68 Juni 12,2015	2199		980	89 Aug. 29,1109	3101
	400	69 Febr. 25,4214	2230		1000	90 Mai 14,4210	3130
	420	69 Nov. 10,6444	2259		1020	91 Jan. 27,7340	3160
	440	70 Juli 26,8703	2290		1040	91 Oct. 13,0500	3190
	460	71 April 11,0993	2321		1060	92 Juni 27,3690	3219
	480	71 Dez. 25,3314	2350		1080	93 März 12,6909	3249
	500	72 Sept. 8,5664	2381		1100	93 Nov. 26,0158	3279
	520	73 Mai 24,8045	2411		1120	94 Aug. 11,3437	3309
	540	74 Febr. 7,0456	2441		1140	95 April 26,6716	3338
	560	74 Oct. 23,2897	2472		1160	96 Jan. 10,0084	3367
	580	75 Juli 8,5369	2501		1180	96 Sept. 25,3451	3397
	600	76 März 22,7870	2532		1200	97 Juni 9,6848	3426
	620	76 Dez. 6,0402	2562		1220	98 Febr. 23,0274	3456
	640	77 Aug. 21,2964	2592		1240	98 Nov. 8,3730	3486
	660	78 Mai 6,5556	2623		1260	1899 Juli 24,7216	3515
	680	79 Jan. 10,8179	2652		1280	1900 April 9,0731	3544
	700	79 Oct. 5,0831	2682		1300	1900 Dez. 23,4275	3574
	720	80 Juni 19,3513	2713		1320	01 Sept. 7,7849	3603
	740	81 März 4,6226	2742		1340	02 Mai 24,1452	3632
	760	81 Nov. 17,8968	2772		1360	03 Febr. 6,5084	3661
	780	82 Aug. 3,1740	2802		1380	03 Oct. 23,8745	3691
	800	83 April 18,4542	2833		1400	04 Juli 7,2436	3720
	820	84 Jan. 1,7375	2862		1420	05 März 22,6156	3750
	840	84 Sept. 16,0237	2893		1440	05 Dez. 6,9906	3778
	860	85 Juni 1,3130	2922		1460	06 Aug. 21,3684	3807
	880	86 Febr. 14,6052	2952		1480	07 Mai 6,7491	3836
+	900	1886 Oct. 30,9004	258,2952	+	1500	1908 Jan. 20,1327	

## Die Gestalt der Lichtcurve.

Bei der Zusammenstellung der Beobachtungsergebnisse sind auch jedesmal die Angaben für die Gestalt der Lichtcurve hinzugefügt worden. Ich stelle hier, zur besseren Uebersicht, noch einmal zusammen, um wieviel die beiden Maxima und das secundäre Minimum später kommen als das Hauptminimum.

Beobachter		Erstes Max.	Secund. Minimum.	Zweites Max.	Gewicht.
Goodricke	1784	3,58	6,38	9,58	
Argelander	1842	3,07	6,47	9,45	5
„	1849	3,12	6,36	9,39	5
„	1857	3,08	6,38	9,75	4
Schönfeld	1856		6,508 $\pm$ 0,054		4
„	1865	3,14	6,38	9,50	Curv. 5
			6,45 $\pm$ 0,060		Einzelminima
Oudemans	1855	3,16	6,37	9,75	3
Schmidt	1849	(3,32)	6,25 $\pm$ 0,49	(9,47)	1
„	1861	(3,34)	6,342 $\pm$ 0,074	(9,49)	5
„	1867		6,468 $\pm$ 0,069		4
„	1874		6,560 $\pm$ 0,042		5
„	1881		6,515 $\pm$ 0,045		5
Sawyer	1881	3,22	6,53	9,55	4
Schur	1881	3,35	6,60	9,60	3
Schwab	1878		6,15 $\pm$ 0,15		2
Plassmann	1891	3,30	6,42	9,65	4
Pannekoek	1893	3,40	6,435 $\pm$ 0,085	9,70	4
Glaserapp	1893	3,10	6,45	10,00	4
Menze	1895	3,55	6,65	10,05	2

Wenn man die verschiedene Genauigkeit dieser Zahlen in Betracht zieht, wodurch die grössten Abweichungen zu erklären sind, so geben die übrigen im Allgemeinen eine Zunahme seit der Mitte dieses Jahrhunderts zu erkennen. Giebt man die Zahlen Gewichte, wie sie in der letzten Columnne stehen, und welche denjenigen gleich sind, die früher den Resultaten der Hauptminima gegeben wurden, so erhält man im Mittel:



1840—70	3 <sup>d</sup> 12	6 <sup>d</sup> 40	9 <sup>d</sup> 54
1870—95	3,32	6,48	9,73

Um zu zeigen, dass die Differenzen nicht ihre Ursache in der Gewichtsverteilung finden, habe ich auch unter Annahme gleicher Genauigkeit Mittel berechnet. Dabei erhielt ich

1840—70	3 <sup>d</sup> 11	6 <sup>d</sup> 43	9 <sup>d</sup> 57
1870—95	3,31	6,47	9,79

Die grösste Zunahme scheint bei den schwieriger zu bestimmenden Maxima stattzufinden; bei dem schärfer zu ermittelnden secundären Minimum ist sie viel geringer. Hier aber scheint die Zunahme nicht linear zu sein, da die Schmidt'schen Resultate eine grössere Zwischenzeit geben, als die späteren von Plassmann, Glasenapp und mir.

Um auch noch auf anderer Art diese Ergebnisse zu prüfen, habe ich die Beobachtungen von Plassmann, Glasenapp, Menze und mir alle auf dieselbe Scale reducirt, um aus dem gesammten Material eine mittlere Lichtcurve für die Jetztzeit abzuleiten. Dabei wurde die Helligkeit im Maximum (bei den vier Beobachtern resp. 9,82 11,35 11,25 und 13,8, nach ihren individuellen Scalen) gleich 12,0, und die Helligkeit im Hauptminimum (0,10 3,0 3,7 4,7) gleich 3,0 gesetzt. Die Phasen wurden durch Subtraction der nach oben gefundenen Formel berechneten Correctionen des Hauptminimums (bei den vier Beobachtern 0<sup>d</sup>,15 0<sup>d</sup>,77 0<sup>d</sup>,84 0<sup>d</sup>,78) auf die wahre Zeit des Hauptminimums bezogen. So wurde aus den Beobachtungsmitteln, welche oben entweder mitgeteilt, oder erwähnt wurden, eine Tafel erhalten, die durch weitere Mittelbildung zu der folgenden condensirt wurde.

Phase	Helligkeit	Phase	Helligkeit	Phase	Helligkeit
0 <sup>d</sup> 15	3,68	3 <sup>d</sup> 51	11,80	6 <sup>d</sup> 36	8,03
0,43	3,29	3,87	11,54	6,66	7,67
0,80	5,07	4,10	11,76	6,98	8,06
1,10	7,64	4,35	10,56	7,21	8,24
1,46	9,32	4,64	10,35	7,53	9,80
1,80	10,47	4,92	10,40	7,75	9,73
2,10	10,36	5,17	9,82	8,03	10,77
2,36	11,50	5,44	9,74	8,49	10,75
2,71	11,80	5,70	8,78	8,77	11,34
3,06	11,94	5,96	7,17	9,14	12,01

9 <sup>d</sup> 51	11,86	10 <sup>d</sup> 74	11,71	12 <sup>d</sup> 09	5,66
9,84	11,78	11,06	11,05	12,50	3,55
10,07	12,23	11,33	10,53	12,80	2,76
10,37	11,53	11,79	8,24		

Diese Zahlen sind auf der Zeichnung, welche dieser Abhandlung beigelegt ist, graphisch vorgestellt. Ausser diesen Gesamtmitteln enthält sie auch die gesonderten Beobachtungsmittel der vier Beobachter, damit man über die Uebereinstimmung urteilen kann. Eine Lichtcurve ist hindurchgezogen, die sich den Beobachtungen möglichst gut anschliesst. Da die Gesamtmittel in der Nähe des secundären Minimums stark von einander abweichen, woran die zufällige Gruppierung der benutzten Zahlen Schuld hat, sind diese auch noch zu etwas andern Gruppen vereinigt nl.:

5 <sup>d</sup> 57	8,74	6 <sup>d</sup> 55	7,44	7 <sup>d</sup> 37	8,84
5,83	8,05	6,84	7,89		
6,16	7,83	7,09	9,07		

Diese gestatten viel besser die Lichtcurve zu ziehen. Die Lichtcurve hat die Maxima 3,3 und 9,8 Tage, und das secundäre Minimum von der Heiligkeit 7,50 6,48 Tage nach dem Hauptminimum. Reduzirt man Argelanders Curve auch auf die Helligkeit 12,0 für das Maximum und 3,0 für das Hauptminimum, so findet man folgende Punkte seiner Curve, die auf der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie vorgestellt ist, neben den gleichzeitigen der jetzigen Curve gestellt:

Phase	Argelander	Jetztzeit	Phase	Argelander	Jetztzeit.
0 <sup>d</sup> 0	3,00	3,00	6 <sup>d</sup> 5	8,23	7,50
0,5	4,31	3,77	7,0	9,05	8,12
1,0	8,48	6,75	7,5	10,38	9,28
1,5	10,53	9,40	8,0	11,23	10,32
2,0	11,34	10,62	8,5	11,70	11,09
2,5	11,78	11,52	9,0	11,95	11,62
3,0	11,94	11,93	9,5	12,04	11,94
3,5	11,89	11,96	10,0	11,95	11,94
4,0	11,66	11,61	10,5	11,64	11,66
4,5	11,24	10,87	11,0	11,11	11,15
5,0	10,64	9,90	11,5	10,03	9,98
5,5	9,68	8,84	12,0	6,41	6,45
6,0	8,38	7,90	12,5	3,32	3,45

Er zeigt sich, dass beide Curven von  $10^1$  bis an dem Hauptminimum zusammenfallen; dann liegt Argelanders Curve über der jetzigen bis an dem ersten Maximum; darauf zuerst etwas darunter dann aber wieder darüber bis an dem zweiten Maximum. Die Helligkeit des secundären Minimums ist bei Argelander auch grösser nl. 8,21. Es ist nicht ganz gewiss, ob dieser Unterschied von einer wirklichen Aenderung der Lichtcurve herrührt. Es ist sehr gut möglich, dass der Stufenwerth bei einigen Beobachtern von der Helligkeit der Sterne abhängig ist; und dadurch ist ein derartiges Resultat auch leicht zu erklären. Nur photometrische Beobachtungen können über solche Aenderungen entscheiden.

---

### Unregelmässigkeiten des Lichtwechsels.

---

Argelander hat schon einige Fälle erwähnt, wo der Stern mehrere Tage, sogar Wochen, über oder unter der mittleren Helligkeit blieb. Es gelang ihm aber nicht Regelmässigkeit darin zu finden. Derartige zufälligen Unregelmässigkeiten hat auch Lindemann in den Plassmann'schen Beobachtungen gefunden. Das am Meisten schlagende Beispiel aber, wo der Stern von 10 bis 11 Mai 1891, von  $-0,7$  bis  $9,0$  zunahm in einem einzigen Tage, ruht auf einem Schreibfehler; in den Plassmann'schen Beobachtungsbüchern steht Mai 12 statt 11.

Schönfeld hat später (Wiener Sitzungsberichte Bd 42 S. 265) die von ihm beobachteten Minimumzeiten mit den Argelander'schen Beobachtungen verglichen. Er fand die Uebereinstimmung dieser beobachteten Zeiten besser, als die Uebereinstimmung mit der Rechnung. Aus der Vergleichung mit den berechneten Zeiten fand er nämlich den mittleren Fehler eines Minimums  $1^h,698 \pm 0,173$ ; aus Vergleichung mit Argelander aber  $1^h,415 \pm 0,187$ . Die Differenz,  $0^h,283 \pm 0,255$  weist auf Unregelmässigkeit der Periode hin, jedoch mit sehr geringem Gewichte. Eine derartige Differenz muss auch vorkommen, wenn der mittlere Fehler

eines Minimums bei Argelander kleiner ist, als bei Schönfeld. Eine Berechnung zeigt aber, dass dies keineswegs der Fall ist (ich fand den mittleren Fehler eines Minimums mit Gewicht 1  $2^h,96$ ); also bleibt nur die von Schönfeld gegebene Erklärung übrig.

Am meisten veränderlich scheint die Helligkeit des secundären Minimums zu sein. Schmidt erwähnt bei der Veröffentlichung seiner Maxima und Minima oft, dass das secundäre Minimum ausblieb, oder dass der Stern bis zu der Helligkeit des Hauptminimums sank. Freilich kommt wohl ein Teil dieser Anomalien auf Rechnung der Beobachtungsfehler, deren Einfluss von Schmidt, wie aus mehreren seiner Aeusserungen hervorgeht, zu leicht geschätzt wurde. Bei den Beobachtungen von Sawyer sieht man etwas derartiges, wie aus den oben (pag. 13) mitgetheilten Zahlen für die Helligkeit in den Hauptphasen hervorgeht. Das Verhältniss der Helligkeitsdifferenzen zwischen Maximum und secundären Minimum und zwischen Maximum und Hauptminimum ist in 1878, 81 und 82. resp. 0,36 0,28 und 0,17 indem andere Beobachter für dieses Verhältniss immer nahe 0,5 fanden. Im letzten Jahre war die Abnahme kaum merklich; im Jahre 1878 finden sich Helligkeiten im secundären Minimum vor von 6,5 bis 10,3; in 1881 von 10,0 bis 12,4 und in 1882 von 11,1 bis 13,1, neben einer einzigen, dabei als unsicher bezeichneten von 9,0. Derartige Abweichungen findet man in den andren Theilen der Lichtcurve weit weniger.

Auch in den Plassmann'schen Beobachtungen des Jahres 1893 findet sich im secundären Minimum nur eine Beobachtung vor, wo der Stern etwas unter 7 sank, während doch die mittlere Helligkeit dieser Phase bei ihm 5,5 ist; und in den anderen Jahren weichen die Helligkeitszahlen auch eben in dieser Phase am meisten von einander ab.

Wenn die Lichtcurve einige Zeit eine nicht so regelmässige Gestalt hat, wie wir sie zeichnen, wird es nur möglich sein diese zu erkennen, wenn die Unregelmässigkeit ein Paar Jahre bleibt. Lindemann hat die Aufmerksamkeit auf eine Welle in der Lichtcurve geheftet, wo nach Ende des ersten Maximums der Stern zuerst abnimmt, bis er  $4^d,5$  nach dem Hauptminimum wieder zu steigen anfängt, bis  $5^d$ ; in den Zahlen seiner Abhandlung S. 487 sqq. und in der Tafel S. 14 dieses Aufsatzes und auf der Zeichnung ist das deutlich zu erkennen. Sie ist, obgleich nicht so deutlich, in allen sechs einzelnen Jahrescurven einigermaßen zu finden. Auch die Glasenapp'schen Beobachtungen und die meinigen zeigen diese Welle, obgleich nicht so deutlich (nur eine Verzögerung



der Abnahme statt einer Zunahme), und etwas früher. In den Mitteln pag. 29 ist diese Welle auch noch zu erkennen, allein sie ist hier weniger deutlich, eben weil die Einzelwellen, aus denen sie durch Mittelbildung entstanden ist, nicht auf derselben Zeit fallen. Auch bei Argelander ist zu erkennen, dass sofort nach dem ersten Maximum die Abweichungen Beobachtung—Curve negativ, später wieder positiv sind.

Eine derartige Welle am Ende des zweiten Maximums, die Lindemann zu erkennen glaubte, zeigt sich bei der Combination der verschiedenen Beobachter viel weniger deutlich. Deutlicher erscheint eine Unregelmässigkeit in der Nähe des Hauptminimums, wo der Stern vor der angenommenen Minimumzeit schwächer erscheint, darauf bei ungefähr  $0^d,0$  zunimmt, einen halben Tag constant bleibt, oder etwas abnimmt, und dann erst schnell zu steigen anfängt. Auch bei Argelander ist dasselbe zu bemerken.

Diese Unregelmässigkeit macht es sehr schwierig eine einfache Curve durch den Beobachtungsmittel zu ziehen, und verschiedene Untersucher werden sie verschieden zeichnen mit verschiedener Lage des Hauptminimums. Vergleicht man Argelanders Curve mit der jetzigen, so zeigt sich dass Argelander das Hauptminimum in Bezug auf den Beobachtungsmittel später fallen lässt, als es hier geschehen ist; und um gleichartige Curven zu haben, sollte man es in seiner Curve  $0^d,08$  früher stellen. Dann wird die Zwischenzeit zwischen dem Hauptminimum und den andren Phasen um  $0,08$  Tage vergrößert, und für das secundäre Minimum wird sie gleich der jetzige. Es bleibt dann von der ganzen Aenderung der Lichtcurvengestalt nicht viel übrig; nur bei den ungenauer zu bestimmenden Maxima bleibt eine Differenz die vielleicht reell ist.

Für eine gute Untersuchung solcher Unregelmässigkeiten des Lichtwechsels ist aber das vorliegende Material, wie ausgedehnt auch, nicht zureichend. Es wird für die Förderung unsrer Kenntnisse daher höchst wichtig sein, wenn von den bisher angestellten Beobachtungsreihen auch die Einzelschätzungen veröffentlicht werden, damit der volle Nutzen daraus zu ziehen ist, und wenn noch mehr Beobachter in der Zukunft sich mit diesem Sterne beschäftigen wollen.

# ANHANG

Vergleichung der von J. F. J. Schmidt beobachteten Maxima und Minima mit den Argelander'schen Tafeln.

1845. (AN. 45. S. 369.)

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Sept.	21,50	2	+ 0,39	Sept.	14,33	6	6,23
Oct.	3,75	4	— 0,26	Oct.	10,50	6	6,47
"	29,37	6	— 0,45	Nov.	5,00	6	6,17
Nov.	11,75	2	+ 0,02	Dez.	14,12	6	6,58

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Sept.	11,62	6	3,42	Sept.	30,00	2	9,89
Oct.	7,54	6	3,53	Oct.	13,83	6	9,82
"	20,83	2	3,91	Nov.	8,17	6	9,34
Nov.	2,58	6	3,76				

1846. (ibid)

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Juni	18,92	6	— 0,22	Juni	11,00	2	5,77
Juli	15,25	4	+ 0,30	"	25,75	2	6,61
"	27,54	2	— 0,31	Aug.	3,08	4	6,23

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Juni	22,62	6	3,49	Juni	15,58	6	9,35
Juli	18,17	2	3,22	Juli	12,50	2	10,46
"	31,58	4	3,73	"	24,00	2	9,05
Aug.	14,00	2	4,24	Aug.	6,50	2	9,64
Sept.	6,92	4	2,34				

1847. (ibid)

Hauptminimum.							
Dez.	13,50	6	+ 0,30				

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Juni	5,75	2	3,15	Mai	1,83	6	9,95
				Nov.	26,75	2	9,36

1848. (ibid)

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Jan.	7,62	3	+ 0,61	Juli	12,86	9	6,16
Juli	6,50	3	— 0,20	"	26,62	6	7,02
"	19,62	9	+ 0,02	Aug.	7,46	7	5,94
Aug.	2,55	5	(+ 1,04)	Sept.	1,00	3	(4,66)
Sept.	9,34	10	+ 0,11	"	29,00	4	6,86
"	22,42	11	+ 0,28	Oct.	24,14	6	6,18
Oct.	6,25	5	(+ 1,20)				
Nov.	12,42	4	— 0,35				
Dec.	21,51	7	+ 0,02				

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Mai	7,11	7	3,94	Juli	15,57	8	8,87
Juni	15,00	4	4,11	"	29,19	8	9,58
Juli	23,61	6	4,00	Sept.	5,37	9	9,04
Aug.	4,58	7	3,07	"	18,94	6	9,71
"	18,50	6	4,08	"	30,90	9	8,75
Sept.	12,35	5	3,12	Jan.	4,62	3	9,52
"	25,33	8	3,19				

1849. (ibid)

Hauptminimum.							
Mai	25,40	8	+ 0,04				
Juli	15,50	7	— 0,49				
Aug.	10,19	8	— 0,62				
Sept.	5,43	9	— 0,19				

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Mai	3,47	8	3,91	Mai	21,00	3	8,54
"	28,50	7	3,13	Juli	12,29	7	9,20
Aug.	13,69	8	2,88	Aug.	7,46	9	9,56
Sept.	8,52	9	2,90	"	20,25	3	9,44
Oct.	29,83	2	2,59				

## 1852. (ibid.)

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Sept.	6,71	9	— 0,01	Aug.	31,15	5	6,33
				Sept.	12,52	7	5,80

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Juli	19,75	7	2,66	Sept.	2,89	8	9,07
Sept.	9,42	9	2,70				

## 1853. (ibid)

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Mai	23,36	9	+ 0,49	Sept.	22,46	9	6,43
Juli	26,77	9	+ 0,36	Oct.	30,22	5	5,46
Oct.	24,86	9	+ 0,10				

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Mai	25,84	9	2,97	Juli	23,32	9	9,82
Oct.	27,72	6	2,96	Aug.	17,75	5	9,43
				Oct.	20,79	5	8,94
				Nov.	1,62	5	7,86

1855. (ibid) <sup>1)</sup>

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Juli	31,83	9	— 0,13	Aug.	7,16	9	6,20
Aug.	26,84	5	+ 0,07	"	20,47	2	6,61
Sept.	8,87	7	+ 0,19				
"	21,33	9	— 0,25				
Oct.	30,45	5	+ 0,14				

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Aug.	4,54	7	3,58	Juli	28,97	9	9,93
"	29,43	4	2,66	Aug.	24,78	6	10,93
Sept.	25,56	9	3,98	Sept.	18,86	7	10,19
				Oct.	27,19	6	9,79

## 1858. (AN. 51. S. 323)

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Jan.	7,79	—	0,03	April	14,45		6,28
April	20,62	—	0,55	Mai	9,45		5,46
Juni	11,41	—	0,30	"	21,45		4,55
"	24,37	—	0,25	Juni	5,29		6,48
Juli	7,54	+	0,00	"	16,66		4,95
"	20,45	+	0,01	Sept.	3,33		6,75
Aug.	15,50	+	0,24	"	16,33		6,25
"	27,37	—	0,80	"	29,29		6,30
Sept.	10,12	+	0,04	Oct.	11,29		5,39
"	23,04	+	0,05				
Oct.	5,83	—	0,06				
"	18,70	—	0,10				

## 1859. (AN. 52. S. 316).

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
April	30,52	+	0,08	Mai	6,95		6,52

## Hauptminimum.

## Secund. Minimum.

Mai	13,33	—	0,01	Mai	20,12		6,78
"	26,50	+	0,25	Juni	1,77		6,52
Juni	8,45	+	0,30	"	14,56		6,40
"	20,95	—	0,11	"	27,79		6,72
Juli	3,91	—	0,06	Juli	10,31		6,33
"	16,64	—	0,24	"	22,75		5,86
"	29,81	+	0,02	Aug.	4,94		6,15
Aug.	11,68	—	0,02	"	17,85		6,15
Sept.	6,68	+	0,16	Sept.	13,41		6,89
"	19,64	+	0,21	"	25,33		5,90
Oct.	2,28	—	0,06	Oct.	9,12		6,78
"	14,95	—	0,29	"	21,03		5,83
"	28,47	+	0,23	Nov.	3,81		6,65
				"	16,56		6,50

## Erstes Maximum.

## Zweites Maximum.

Mai	4,60		4,17	Mai	9,18		8,75
"	17,50		4,16	"	22,70		9,36
"	29,62		3,37	Juni	4,47		9,23
Juni	11,87		3,71	"	17,58		9,42
"	24,08		3,01	"	30,70		9,54
Juli	7,50		3,53	Juli	13,45		9,48
"	20,62		3,74	"	25,75		8,86
Aug.	2,57		3,78	Aug.	7,70		8,91
"	15,54		3,84	"	21,08		9,38
"	27,95		3,34	Sept.	2,79		9,18
Sept.	9,95		3,43	"	16,45		9,93
"	22,85		3,42	"	29,25		9,82
Oct.	6,31		3,97	Oct.	12,08		9,74
"	18,08		2,83	"	24,66		9,42
"	31,15		3,00	Nov.	7,45		10,30
				"	18,79		8,72

## 1860. (AN. 55. S. 60)

## Hauptminimum.

## Secund. Minimum.

April	13,20	1	+ 0,24	April	20,47	3	7,51
"	25,85	3	— 0,03	Mai	2,29	2	6,41
Mai	8,75	3	— 0,04	"	15,95	2	7,17
"	21,22	1	— 0,47	"	27,91	2	6,22
Juni	3,77	4	+ 0,16	Juni	9,31	3	5,70
"	16,66	3	+ 0,15	"	22,91	3	6,40
"	29,39	3	— 0,03	Juli	5,54	3	6,11
Juli	12,31	2	— 0,02	"	15,91	4	(3,58)
"	24,91	4	— 0,33	"	31,91	4	6,67
Aug.	6,93	4	— 0,22	Aug.	12,89	3	5,74
"	16,87	4	(— 3,19)	"	26,45	4	6,40
Sept.	1,95	4	— 0,01	Sept.	8,50	4	6,53
"	14,77	4	— 0,11	"	20,66	2	5,79
"	27,81	4	+ 0,02	Oct.	3,54	4	5,75
Oct.	11,20	2	+ 0,51	"	17,52	3	6,82
"	23,62	2	+ 0,02	"	29,14	2	5,54
Nov.	5,52	1	+ 0,00	Nov.	11,10	2	5,59
"	18,91	2	+ 0,49	"	25,02	3	6,60
Dez.	1,02	1	— 0,31	Dez.	6,70	$\frac{1}{2}$	5,37
"	13,97	1	— 0,26				

## Erstes Maximum.

## Zweites Maximum.

April	17,77	2	4,80	April	23,02	2	10,05
"	29,33	1	3,45	Mai	6,06	1	10,18
Mai	12,08	2	3,29	"	18,16	2	9,38



Mai	25,04	2	3,34	Mai	31,29	2	9,59	Juni	9,58	2	+	0,16	Juni	2,37	1	5,86
Juni	6,95	1	3,35	Juni	12,14	3	8,54	Juni	22,66	1	+	0,33	"	15,22	2	5,80
"	19,50	3	2,98	"	26,31	2	9,79	Juli	5,25	3	+	0,01	"	28,31	3	5,98
Juli	3,25	3	3,82	Juli	8,85	3	9,43	"	18,56	3	+	0,41	Juli	11,83	3	6,59
"	15,39	3	3,06	"	21,58	3	9,25	"	31,08	3	+	0,02	"	24,54	2	6,39
"	28,66	4	3,42	Aug.	3,64	3	9,40	Aug.	13,20	2	+	0,23	Aug.	6,25	2	6,19
Aug.	10,22	3	3,08	"	16,77	4	9,52	"	25,91	2	+	0,03	"	19,58	2	6,61
"	23,37	3	3,31	"	29,60	2	9,54	Sept.	7,02	3	—	0,77	Sept.	1,33	1	6,45
Sept.	6,27	3	4,30	Sept.	11,52	2	9,55	"	20,72	3	+	0,03	"	14,31	2	6,52
"	18,12	2	3,35	"	24,45	2	9,58	Oct.	3,70	3	+	0,10	"	27,68	2	6,99
Oct.	1,22	2	3,44	Oct.	7,41	3	9,63	"	16,75	3	+	0,23	Oct.	10,52	3	6,91
"	14,20	3	3,51	"	20,64	3	9,95	"	29,35	2	—	0,08	"	23,16	2	6,65
"	26,33	3	2,73	Nov.	14,81	1	9,30	Dez.	6,74	$\frac{1}{2}$	—	0,41	Dez.	1,10	1	6,85
Nov.	8,41	3	2,90	"	28,14	3	9,72									
"	22,18	1	3,76													

1861. (AN. 57. S. 214)

Hauptminimum.					Secund. Minimum.				
Jan.	9,47	5	+	0,42	Jan.	2,31	1	6,16	
Mai	17,60	5	—	0,55		14,33	1	5,47	
"	30,83	5	—	0,23	"	24,33	1	6,18	
Juni	11,70	4	(—	1,26)	Juni	6,35	1	6,29	
"	25,81	5	—	0,07	"	19,08	3	6,11	
Juli	8,83	2	+	0,04	"	16,58	2	7,69	
"	21,72	4	+	0,03	"	28,39	2	6,70	
Aug.	3,33	4	—	0,27	Aug.	10,37	1	6,77	
"	15,33	4	(—	1,18)	"	22,43	2	5,92	
"	29,75	5	+	0,33	"	4,41	2	5,99	
Sept.	11,54	4	+	0,21	Sept.	17,08	1	5,75	
"	24,31	3	+	0,07	"	29,62	2	5,38	
Oct.	6,87	5	—	0,28	Oct.	13,66	1	6,51	
Nov.	2,25	1	+	0,28	"	26,33	2	6,27	
"	14,87	3	—	0,00	Nov.	8,00	2	6,03	
"	28,08	1	+	0,29	"	21,37	2	6,50	
Dez.	10,70	2	+	0,01	Dez.	4,87	1	7,09	
					"	16,95	1	6,26	

Erstes Maximum.

Zweites Maximum.

Jan.	9,45	3,94	Jan.	2,75	10,15
April	22,39	3,61	"	14,87	9,36
Mai	6,20	4,51	April	15,45	9,57
"	18,41	3,81	"	28,83	10,05
"	30,58	3,07	Mai	11,25	9,56
Juni	12,95	3,53	"	23,39	8,79
"	24,89	2,56	Juni	5,83	9,32
Juli	8,02	2,78	"	19,08	9,66
"	21,16	3,01	Juli	1,70	9,37
Aug.	3,45	3,39	"	15,20	9,96
"	16,39	3,40	"	27,33	9,18
"	28,60	2,72	Aug.	9,60	9,54
Sept.	11,45	3,66	"	22,83	9,86
"	23,33	2,63	Sept.	4,41	9,53
Oct.	7,56	3,95	"	17,45	9,66
"	20,12	3,60	Oct.	1,29	10,59
Nov.	1,72	3,30	"	13,56	9,95
			"	25,72	9,20
			Dez.	3,47	9,23

1863. (AN. 62. S. 38)

Erstes Maximum.				Zweites Maximum.			
Jan.	12,75	3,69	Jan.	5,62	9,47		
Mai	20,95	2,80	"	16,12	(7,06)		
Juni	3,45	3,39	Mai	13,45	8,21		
"	15,45	2,49	"	27,45	9,30		
Juli	25,58	3,89	Juni	8,95	8,89		
Aug.	6,95	3,35	Juli	18,54	9,76		
"	18,20	1,69	"	31,54	9,85		
Sept.	1,95	3,53	Aug.	13,08	9,48		
"	14,45	3,12	"	25,70	9,19		
"	27,20	2,96	Sept.	7,45	9,03		
Oct.	10,20	3,05	"	20,83	9,50		
"	24,08	4,02	Oct.	1,95	7,71		
Nov.	5,33	3,36	"	16,45	9,30		
"	19,20	4,33	"	30,20	10,14		
Dez.	1,20	3,42	Nov.	11,70	9,73		
			Dez.	7,45	9,67		
			"	20,70	10,01		

1862. (AN. 61. S. 133).

Hauptminimum.				Secund. Minimum.			
Jan.	5,41	$\frac{1}{2}$ —	0,10	April	25,50	2	6,71
April	18,39	—	0,39	Mai	8,45	2	6,76
Mai	26,79	$\frac{1}{2}$ —	0,73	"	20,85	2	6,25

Hauptminimum.

Secund. Minimum.

April	2,08	1	—	0,26	April	8,95	2	6,61
"	15,54	1	+	0,29	"	21,37	3	6,12
Mai	10,83	2	—	0,24	Mai	17,70	1	6,63
"	24,08	1	+	0,11	"	30,45	3	6,47
Juni	6,00	3	+	0,11	Juni	13,54	3	7,65
"	18,83	3	+	0,04	"	25,08	5	6,29
Juli	1,75	2	+	0,05	Juli	8,87	4	7,17
"	14,83	3	+	0,22	"	21,37	5	6,76
"	27,79	4	+	0,27	Aug.	3,95	3	7,43
Aug.	9,16	4	—	0,27	"	15,41	5	5,98
"	22,70	3	+	0,36	"	28,58	3	6,24
Sept.	3,95	4	—	0,30	Sept.	10,79	6	6,54
"	17,04	5	—	0,12	"	23,37	4	6,21
"	29,87	5	—	0,20	Oct.	6,75	5	6,69
Oct.	12,95	5	—	0,03	"	19,95	4	6,97
"	25,83	4	—	0,06	Nov.	1,20	4	6,31
Nov.	7,70	3	—	0,10	"	13,79	3	5,99
Dez.	16,25	2	—	0,28	"	25,20	3	(4,49)
					Dez.	10,45	3	6,83

1864. (AN 64. S. 283.)

Hauptminimum.

Secund. Minimum.

Mai	6,79	3	+	0,26	Mai	12,45	1	5,92
-----	------	---	---	------	-----	-------	---	------



Mai	19,20	1	—	0,24	Mai	25,20	1	5,76
"	31,95	3	—	0,40	Juni	7,95	4	6,60
Juni	14,54	2	+	0,28	"	20,72	3	6,46
"	27,37	3	+	0,20	Juli	3,45	2	6,28
Juli	10,00	3	—	0,08	"	17,04	3	6,96
"	23,08	2	+	0,09	"	28,70	2	5,71
Aug.	4,79	4	—	0,11	Aug.	10,95	3	6,05
"	17,70	3	—	0,11	"	24,08	3	6,27
"	30,54	3	—	0,18	Sept.	5,45	1	5,73
Sept.	12,79	3	+	0,16	"	18,20	3	5,57
"	26,12	2	+	0,58	Oct.	1,29	3	5,75
Oct.	8,50	3	+	0,05	"	15,08	2	6,63
"	21,12	3	—	0,24	"	26,33	2	4,97
Nov.	3,45	3	+	0,18	Nov.	10,70	2	7,43
"	15,83	2	—	0,35	"	21,20	1	5,02
Dez.	12,00	2	+	0,00	Dez.	18,20	1	6,20

Mai	12,58	1	+	0,19	April	24,25	1	7,68
"	25,62	1	+	0,32	Mai	19,20	3	6,81
Juni	7,39	3	+	0,18	Juni	1,08	2	6,78
"	20,70	3	+	0,58	"	14,20	2	6,99
Juli	3,12	4	+	0,09	"	26,33	4	6,21
"	15,91	5	—	0,03	Juli	9,41	4	6,38
"	28,83	5	—	0,02	"	22,29	5	6,35
Aug.	10,87	5	+	0,10	Aug.	4,70	4	6,85
"	23,68	4	+	0,00	"	17,16	4	6,39
Sept.	5,62	4	+	0,04	"	30,66	4	6,99
"	18,45	4	—	0,04	Sept.	11,79	4	6,20
Oct.	1,54	4	+	0,13	"	25,70	4	7,21
"	11,68	3	+	0,36	Oct.	8,08	4	6,68
"	27,20	1	—	0,03	"	20,89	2	6,58
Nov.	8,91	4	—	0,23	Nov.	2,87	2	6,64
"	22,58	4	+	0,53	"	15,41	1	6,27
Dez.	5,08	3	+	0,12	"	28,04	1	5,99
"	30,70	1	—	0,08	Dez.	11,75	1	6,79
					"	24,70	2	6,83

Erstes Maximum.

Zweites Maximum.

Mai	9,16	2,63	Mai	4,70	11,08
"	22,08	2,64	"	15,95	9,42
Juni	4,45	3,10	"	29,45	10,01
"	17,70	3,44	Juni	10,83	9,48
"	30,45	3,28	"	23,95	9,69
Juli	12,45	2,37	Juli	7,45	10,28
"	26,45	3,46	"	20,20	10,12
Aug.	7,95	3,05	"	31,95	8,96
"	21,20	3,39	Aug.	14,45	9,55
Sept.	2,70	2,98	"	27,20	9,39
"	15,79	3,16	Sept.	22,45	9,82
"	28,95	3,41	Oct.	4,70	9,16
Oct.	11,83	3,38	"	18,33	9,88
"	24,20	2,84	"	29,45	8,09
Nov.	7,20	3,93	Nov.	13,45	10,18
"	18,70	2,52	Dez.	8,70	9,61
Dez.	15,70	3,70			

1865. (AN. 66. S. 153)

Hauptminimum.

Secund. Minimum.

Mai	3,29	1	+	0,28	Mai	9,83	1	6,82
"	16,20	1	+	0,28	"	22,37	1	6,45
"	28,95	3	+	0,12	Juni	4,62	1	6,79
Jnni	10,75	2	+	0,01	"	17,20	1	6,46
Juli	6,87	2	+	0,31	"	30,87	2	7,22
"	19,70	2	+	0,23	Juli	11,04	3	(4,48)
Aug.	1,54	3	+	0,16	"	26,16	2	6,69
"	14,95	$\frac{1}{2}$	+	0,66	Aug.	7,12	2	5,74
"	27,41	2	+	0,22	Sept.	2,70	3	6,51
Sept.	9,62	3	+	0,51	"	15,37	2	6,27
"	22,16	2	+	0,15	"	27,83	3	5,82
Oct.	5,20	2	+	0,27	Oct.	11,25	2	6,33
"	17,83	4	—	0,01	"	27,08	2	(9,25)
"	30,75	4	+	0,01	Nov.	6,58	2	6,84
Nov.	25,58	2	+	0,02	"	19,12	2	6,47
Dez.	21,45	2	+	0,07	Dez.	2,45	$\frac{1}{2}$	6,89
					"	27,45	2	6,07

1866. (AN. 68. S. 292).

Hauptminimum.

Secund. Minimum.

April	29,81	2	+	0,33	Jan.	9,29	1	6,00
-------	-------	---	---	------	------	------	---	------

1867. (AN. 71. S. 104).

Mai	9,12	4	+	0,24	Mai	2,28	3	6,31
"	22,04	4	+	0,25	"	15,18	4	6,30
Juni	3,75	4	+	0,05	"	28,39	4	6,60
"	16,79	4	+	0,18	Juni	10,70	1	7,00
"	29,18	4	—	0,34	"	23,41	4	6,80
Juli	12,37	4	—	0,06	Juli	6,25	4	6,73
"	25,83	4	+	0,49	"	18,95	4	6,52
Aug.	6,98	4	—	0,27	"	31,67	4	6,33
"	20,20	4	+	0,04	Aug.	13,42	4	6,17
Sept	1,95	4	—	0,12	"	26,39	4	6,21
"	15,29	3	+	0,31	Sept.	8,62	2	6,55
"	28,05	$\frac{1}{2}$	+	0,16	"	21,50	2	6,52
Oct.	10,83	2	+	0,03	Oct.	4,20	2	6,31
"	23,57	1	—	0,14	"	17,20	2	6,40
Nov.	5,70	1	+	0,08	"	30,10	2	6,39
"	18,58	2	+	0,05	Nov.	11,45	2	5,83
					"	24,60	2	6,07
					Dez.	8,33	1	6,89

1868. (AN. 73. S. 267).

April	22,05	2	+	0,59	April	15,70	1	7,15
Mai	4,58	3	+	0,21	"	28,37	2	6,91
"	17,35	1	+	0,07	Mai	10,65	4	6,28
"	30,31	4	+	0,12	"	23,70	4	6,42
Juni	11,90	4	—	0,20	Juni	5,68	4	6,49
"	25,90	4	+	0,89	"	18,83	4	6,73
Juli	7,84	4	—	0,06	Juli	2,02	4	7,01
"	20,85	4	+	0,02	"	14,58	4	6,66
Aug.	3,83	4	+	1,09	"	27,68	4	6,85
"	16,60	4	+	0,95	Aug.	9,63	4	6,89
"	28,55	5	—	0,01	"	22,29	4	6,64
Sept.	10,58	4	+	0,11	Sept.	3,76	4	6,20
"	23,73	4	+	0,35	"	16,95	4	6,48
Oct.	6,63	4	+	0,34	"	29,98	3	6,60
"	19,95	3	+	0,75	Oct.	12,95	4	6,66
Dez.	10,29	3	+	0,45	"	25,83	4	6,63
"	22,53	4	—	0,22	Dez.	3,58	1	6,65
					"	16,83	1	6,99
					"	29,65	3	6,90

1869. (AN. 76 S. 70)

April	30,95	1	+	0,04	Mai	7,47	3	6,56
Mai	14,15	3	+	0,33	"	20,45	3	6,63
"	26,87	4	+	0,14	Juni	2,87	4	7,14
Juni	8,77	4	+	0,13	"	14,90	2	6,26
"	21,67	4	+	0,12	"	29,85	4	8,30
Juli	4,17	4	—	0,29	Juli	11,67	4	7,21
"	17,60	4	+	0,23	"	24,45	3	7,08
"	30,80	4	+	0,52	Aug.	6,00	4	6,72
Aug.	12,12	4	—	0,07	"	19,75	4	7,56
"	25,35	4	+	0,25	"	31,35	4	6,25
Sept.	7,62	3	+	0,61	Sept.	26,82	3	6,90
"	20,07	3	+	0,15	Oct.	8,90	2	6,09
Oct.	2,92	3	+	0,09				

1870. (AN. 77. S. 116)

April	27,77	3	+	0,37	April	23,65	1	(9,16)
Mai	10,70	3	+	0,38	Mai	3,25	2	5,85
"	23,50	4	+	0,27	"	16,85	4	6,53
Juni	5,29	3	+	0,15	"	29,65	2	6,48
"	18,47	4	+	0,43	Juni	11,89	4	6,75
"	30,77	4	—	0,19	"	25,25	4	7,20
Juli	13,70	4	—	0,17	Juli	8,00	4	7,04
"	26,85	4	+	0,07	"	20,30	4	6,43
Aug.	8,83	4	+	0,14	Aug.	2,12	4	6,34
"	21,75	4	+	0,15	"	15,50	2	6,81
Sept.	3,69	4	+	0,17	"	28,75	4	7,15
"	16,30	1	—	0,12	Sept.	9,95	4	6,44
"	29,75	4	+	0,42	"	23,70	1	7,28
Oct.	13,85	3	(+)	1,61	Oct.	5,87	2	6,54
"	25,25	4	+	0,10	"	20,30	3	8,16
Nov.	6,90	4	—	0,17	"	31,75	2	6,59
"	20,00	3	+	0,02	Nov.	13,70	2	6,63
Dez.	3,00	1	+	0,11	"	27,20	1	7,22
"	15,75	2	—	0,05	Dez.	9,30	1	6,41
"	28,87	2	+	0,16	"	22,20	1	6,40

1871. (AN. 79. S. 114)

April	24,15	2	+	0,24	April	30,35	2	6,44
Mai	6,75	2	—	0,07	Mai	13,75	2	6,93
"	19,50	1	—	0,23	"	26,75	2	7,02
Juni	1,75	3	+	0,11	Juni	8,90	4	7,26
"	14,70	3	+	0,14	"	21,70	4	7,14
"	27,55	3	+	0,08	Juli	4,50	4	7,03
Juli	10,85	4	+	0,47	"	17,00	3	6,62
"	23,60	4	+	0,31	"	29,50	4	6,21
Aug.	5,60	4	+	0,40	Aug.	12,60	4	7,40
"	18,35	4	+	0,24	"	25,00	4	6,89
"	31,25	4	+	0,23	Sept.	6,90	4	6,88
Sept.	12,60	1	—	0,33	"	19,95	4	7,02
"	25,85	4	+	0,01	Oct.	2,30	4	6,46
Oct.	9,45	2	+	0,70	"	15,60	2	6,85
"	22,37	1	+	0,70	"	27,75	2	6,08
Nov.	3,75	4	+	0,17	Nov.	10,30	1	6,72
"	17,30	2	+	0,81	"	23,50	3	7,01
"	29,80	2	+	0,40				

1872. (AN. 81 S. 182)

April	19,22	1	—	0,20	April	25,92	3	6,50
Mai	18,35	3	(+)	3,11	Mai	8,90	4	6,57
"	28,62	4	+	0,47	"	21,87	4	6,63
Juni	10,55	1	+	0,48	Juni	3,82	4	6,67
"	23,90	4	+	0,02	"	17,00	4	6,93
Juli	6,25	4	+	0,36	"	29,87	4	6,89
"	18,90	4	+	0,10	Juli	13,05	4	7,16
Aug.	1,15	4	+	0,44	"	25,50	4	6,70
"	14,10	5	+	0,48	Aug.	7,90	4	7,19
"	26,82	4	+	0,29	"	21,45	4	7,83
Sept.	8,75	4	+	0,31	Sept.	2,25	4	6,72
"	21,57	4	+	0,22	"	15,00	4	6,56
Oct.	4,70	4	+	0,43	"	27,80	4	6,45
"	17,45	2	+	0,27	Oct.	11,27	3	7,00
"	30,50	2	+	0,41	"	25,00	3	7,82
Nov.	11,85	4	—	0,15	Dez.	2,20	1	7,29
"	25,45	2	+	0,54	"	15,00	1	7,18
Dez.	7,88	4	+	0,06				
"	21,40	1	+	0,67				

1873. (AN. 83. S. 103)

April	16,94	1	+	1,01	April	22,63	2	6,70
"	29,00	3	+	0,15	Mai	4,76	2	5,91
Mai	11,75	$\frac{1}{2}$	—	0,01	"	18,08	2	6,32
"	24,98	4	+	0,31	"	31,71	3	7,04
Juni	6,75	4	+	0,17	Juni	13,48	4	6,90
"	19,71	4	+	0,22	"	26,04	3	6,55
Juli	2,75	4	+	0,35	Juli	9,12	4	6,72
"	15,44	4	+	0,13	"	22,92	3	7,61
"	28,37	4	+	0,15	Aug.	4,37	4	7,15
Aug.	10,23	4	+	0,09	"	17,27	4	7,13
"	23,19	4	+	0,15	"	29,54	4	6,49
Sept.	5,00	4	+	0,04	Sept.	11,56	4	6,60
"	17,96	4	+	0,09	"	24,37	4	6,50
"	30,94	4	+	0,16	Oct.	6,98	4	6,20
Oct.	13,90	4	+	0,21	"	20,37	$\frac{1}{2}$	6,68
"	26,77	4	+	0,16	Nov.	2,75	$\frac{1}{2}$	7,14
Nov.	8,75	4	+	0,23	"	15,00	$\frac{1}{2}$	6,48
"	21,81	1	+	0,38	Dez.	12,37	1	8,03
Dez.	17,27	2	+	0,02	"	24,25	1	7,00

1874. (AN. 85. S. 230)

April	25,82	4	+	0,45	April	19,22	3	6,76
Mai	8,55	4	+	0,27	Mai	3,50	$\frac{1}{2}$	8,13
"	21,67	1	+	0,48	"	15,20	4	6,92
Juni	3,77	3	+	0,67	"	28,67	4	7,48
"	16,27	3	+	0,26	Juni	10,40	4	7,30
"	28,90	4	—	0,02	"	23,20	4	7,19
Juli	11,90	4	+	0,06	Juli	6,03	4	7,13
"	24,95	4	+	0,20	"	18,05	3	6,21
Aug.	6,85	3	+	0,19	Aug.	12,85	4	6,19
S. pt.	14,87	2	+	0,48	Sept.	22,67	3	(8,28)
"	27,65	3	+	0,35	Oct.	4,00	1	6,70
Oct.	10,55	2	+	0,33	"	16,65	2	6,43
Nov.	5,67	1	+	0,64	Dez.	6,95	2	6,09
"	20,90	2	(+)	2,95				

## 1875. (AN. 87. S. 148)

Mai	4,75	1	—	0,05	April	28,42	1	6,53
"	19,79	2	+	0,07	Mai	10,92	1	6,12
"	30,21	2	—	0,42	"	24,17	1	6,45
Juni	12,71	4	+	0,17	Juni	6,12	2	6,50
"	25,81	4	+	0,36	"	19,81	4	7,27
Juli	8,50	4	+	0,14	Juli	1,92	4	6,47
"	21,58	4	+	0,31	"	14,54	4	6,18
Aug.	3,54	4	+	0,35	"	28,42	4	7,15
"	16,48	4	+	0,38	Aug.	10,10	4	6,91
"	29,31	4	+	0,21	"	22,71	4	6,61
Sept.	11,17	4	+	0,25	Sept.	4,50	4	6,49
"	24,10	4	+	0,27	"	18,29	4	7,37
Oct.	6,87	4	+	0,13	"	30,42	3	6,59
"	19,79	4	+	0,13	Oct.	12,92	3	6,18
Nov.	1,71	3	+	0,14	"	26,50	3	6,84
"	14,75	4	+	0,28	Nov.	8,29	3	6,72
"	27,87	1	+	0,48	"	21,25	3	6,78
Dez.	23,56	4	+	0,34	Dez.	4,12	3	6,73
					"	17,00	4	6,70

## 1876. (AN. 89. S. 157)

April	17,60	$\frac{1}{2}$	+	0,18	April	11,60	1	7,09
"	30,70	3	+	0,37	"	23,85	2	6,43
Mai	13,70	3	+	0,45	Mai	7,33	3	7,00
"	26,60	3	+	0,44	"	20,75	2	7,50
Juni	8,00	3	—	0,07	Juni	2,00	2	6,84
"	21,62	4	+	0,64	"	15,30	4	7,23
Juli	3,90	4	+	0,01	"	27,65	4	6,67
"	17,40	4	+	0,60	Juli	10,62	4	6,73
"	30,00	4	+	0,28	"	23,20	4	6,40
Aug.	11,77	4	+	0,14	Aug.	4,80	4	6,08
"	24,95	4	+	0,41	"	18,60	4	6,97
Sept.	6,80	4	+	0,35	"	31,37	4	6,83
"	19,75	4	+	0,39	Sept.	12,77	4	6,32
Oct.	2,50	4	+	0,22	"	25,85	4	6,49
"	15,50	4	+	0,31	Oct.	9,35	4	7,07
"	28,62	3	+	0,52	"	22,70	1	7,51
Nov.	10,40	1	+	0,39	Nov.	3,82	2	6,72
Dez.	6,20	$\frac{1}{2}$	+	0,36	"	29,60	1	6,68
"	19,20	$\frac{1}{2}$	+	0,45	Dez.	13,25	3	7,41

## 1877. (AN. 92. S. 7)

Mai	10,12	4	+	0,34	Mai	4,10	3	7,23
"	23,22	4	+	0,53	"	17,00	4	7,22
Juni	4,75	4	+	0,14	"	29,05	4	6,36
"	17,50	4	—	0,02	Juni	10,87	4	6,26
"	30,90	4	+	0,47	"	24,37	4	6,85
Juli	13,62	4	+	0,38	Juli	6,75	4	6,32
"	26,65	4	+	0,40	"	20,50	4	7,16
Aug.	8,37	4	+	0,20	Aug.	1,90	4	6,65
"	21,45	4	+	0,37	"	15,10	4	6,93
Sept.	3,33	4	+	0,34	"	28,00	4	6,92
"	16,35	3	+	0,45	Sept.	10,00	4	7,01
Oct.	11,55	1	—	0,18	"	22,70	4	6,80
"	24,80	3	+	0,16	Oct.	5,87	3	7,06
Nov.	6,75	1	+	0,20	"	18,25	3	6,52
Dez.	2,55	1	+	0,18	"	31,75	1	7,11

Dez.	28,40	2	+	0,20	Nov.	13,40	3	6,85
					"	26,45	3	6,99
					Dez.	10,10	3	7,73
					"	22,60	1	7,31

## 1878. (AN. 94. S. 103)

Mai	7,00	1	+	0,68	April	30,33	2	6,92
"	19,87	4	+	0,64	Mai	13,20	1	6,88
Juni	1,75	3	+	0,60	"	26,50	4	7,27
"	13,75	4	—	0,31	Juni	9,90	2	(8,75)
"	26,90	3	—	0,07	"	21,00	4	6,94
Juli	10,05	4	+	0,17	Juli	3,87	4	6,90
"	22,90	4	+	0,10	"	16,85	4	6,97
Aug.	4,90	4	+	0,19	"	29,65	4	6,85
"	17,75	4	+	0,13	Aug.	11,33	4	6,62
"	30,70	4	+	0,17	"	24,30	4	6,68
Sept.	12,95	3	+	0,50	Sept.	6,30	3	6,77
"	25,80	4	+	0,44	"	19,70	4	7,25
Oct.	8,75	4	+	0,48	Oct.	3,00	4	7,64
"	21,75	3	+	0,57	"	15,25	3	6,98
Nov.	3,75	2	+	0,66	"	27,75	4	6,57
"	16,75	3	+	0,74	Nov.	9,75	1	6,66
"	29,50	1	+	0,58	"	23,75	3	7,74
Dez.	12,40	$\frac{1}{2}$	+	0,57	Dez.	19,00	1	7,17
"	25,35	1	+	0,61				

## 1879. (AN. 96. S. 259)

April	20,75	1	+	0,79	Mai	9,65	2	6,78
Mai	3,05	2	+	0,18	"	22,77	3	6,99
"	15,90	3	+	0,12	Juni	4,90	4	7,21
"	29,00	3	+	0,31	"	17,00	3	6,40
Juni	10,95	4	+	0,35	"	30,75	3	7,23
"	23,77	3	+	0,25	Juli	13,25	4	6,82
Juli	6,77	4	+	0,34	"	27,15	4	7,81
"	19,90	4	+	0,56	Aug.	8,77	3	7,52
Aug.	1,65	3	+	0,40	"	20,40	4	6,23
"	14,45	3	+	0,28	Sept.	2,25	3	6,17
"	27,55	4	+	0,47	"	15,30	4	6,31
Sept.	9,40	3	+	0,41	"	29,12	4	7,22
"	22,65	3	+	0,75	Oct.	11,25	4	6,43
Oct.	5,15	4	+	0,33	"	24,55	4	6,82
"	18,33	3	+	0,60	Nov.	6,33	3	6,69
"	30,85	4	+	0,21	"	17,75	4	(5,20)
Jan.	3,50	$\frac{1}{2}$	+	0,30	Dez.	28,15	1	6,86

## 1880. (AN. 99. S. 226)

April	28,95	3	+	0,53	Mai	4,90	3	6,48
Mai	12,85	4	(+ 1,52)	"	19,20	0	7,87	
"	24,70	3	+	0,46	"	31,45	4	7,21
Juni	6,65	3	+	0,49	Juni	12,75	3	6,59
"	19,60	4	+	0,53	"	25,75	3	6,68
Juli	2,70	3	+	0,72	Juli	8,85	3	6,87
"	15,25	4	+	0,36	"	21,30	4	6,41
"	28,10	4	+	0,29	Aug.	3,50	4	6,69
Aug.	12,05	5	+	0,33	"	16,05	3	6,33
"	22,75	5	+	0,12	"	30,20	4	7,57
Sept.	4,95	4	+	0,41	Sept.	11,15	3	6,91
"	17,82	4	+	0,36	"	24,35	3	6,89
"	30,85	4	+	0,48	Oct.	7,87	4	7,50



Oct.	13,80	4	+	0,52	Oct.	20,90	2	7,62
"	26,85	4	+	0,66	Nov.	1,70	$\frac{1}{2}$	6,51
Nov.	8,67	2	+	0,56	"	14,95	3	6,84
"	21,60	3	+	0,58	Dez.	10,80	1	6,87
Dez.	4,37	1	+	0,44				
"	30,33	1	+	0,57				

## 1881. (AN. 101. S. 315)

Mai	8,40	3	+	0,51	Mai	1,70	$\frac{1}{2}$	6,73
"	21,20	3	+	0,40	"	14,75	4	6,86
Juni	3,10	2	+	0,39	"	27,60	2	6,80
"	15,90	4	+	0,27	Juni	9,80	4	7,09
"	28,90	4	+	0,36	"	22,55	3	6,92
Juli	11,75	4	+	0,30	"	5,10	4	6,56
"	24,82	4	+	0,46	"	18,40	4	6,95
Aug.	6,82	4	+	0,54	"	31,90	4	7,54
"	19,27	3	+	0,08	Aug.	14,65	3	8,37
Sept.	1,45	3	+	0,35	"	26,40	4	7,21
"	14,20	3	+	0,19	Sept.	7,95	4	6,85
"	27,27	3	+	0,34	"	21,40	3	7,39
Oct.	23,27	2	+	0,52	"	4,50	$\frac{1}{2}$	7,57
Nov.	4,85	4	+	0,18	Oct.	16,40	4	6,56
"	17,90	3	+	0,32	"	29,35	4	6,60
"	30,80	3	+	0,31	Nov.	24,75	2	7,17
Dez.	26,85	$\frac{1}{2}$	+	0,53				

## 1882. (AN. 104. S. 290)

Mai	4,39	1	—	0,06	Mai	24,50	3	7,14
"	17,30	1	—	0,06	Juni	6,00	2	6,73
"	30,50	2	+	0,23	"	19,10	2	6,91
Juni	12,60	2	+	0,41	Juli	2,00	3	6,90
"	25,60	3	+	0,50	"	15,27	3	7,26

Juli	8,45	2	+	0,44	Juli	27,60	4	6,68
"	21,62	3	+	0,70	Aug.	9,50	4	6,66
Aug.	3,35	3	+	0,51	"	22,70	3	6,95
"	16,55	3	+	0,80	Sept.	4,37	3	6,71
"	29,00	2	+	0,34	"	17,80	4	7,22
Sept.	11,30	3	+	0,72	"	30,25	4	6,76
"	24,25	3	+	0,76	Oct.	13,10	3	6,70
Oct.	7,30	2	+	0,90	"	26,80	4	7,48
"	20,50	1	+	1,18	Nov.	7,70	2	6,47
Nov.	1,80	4	+	0,57	Dez.	4,05	3	7,00
"	14,60	$\frac{1}{2}$	+	0,46				
"	27,50	2	+	0,45				
Dez.	10,20	2	+	0,23				

## 1883. (AN. 108. S. 134)

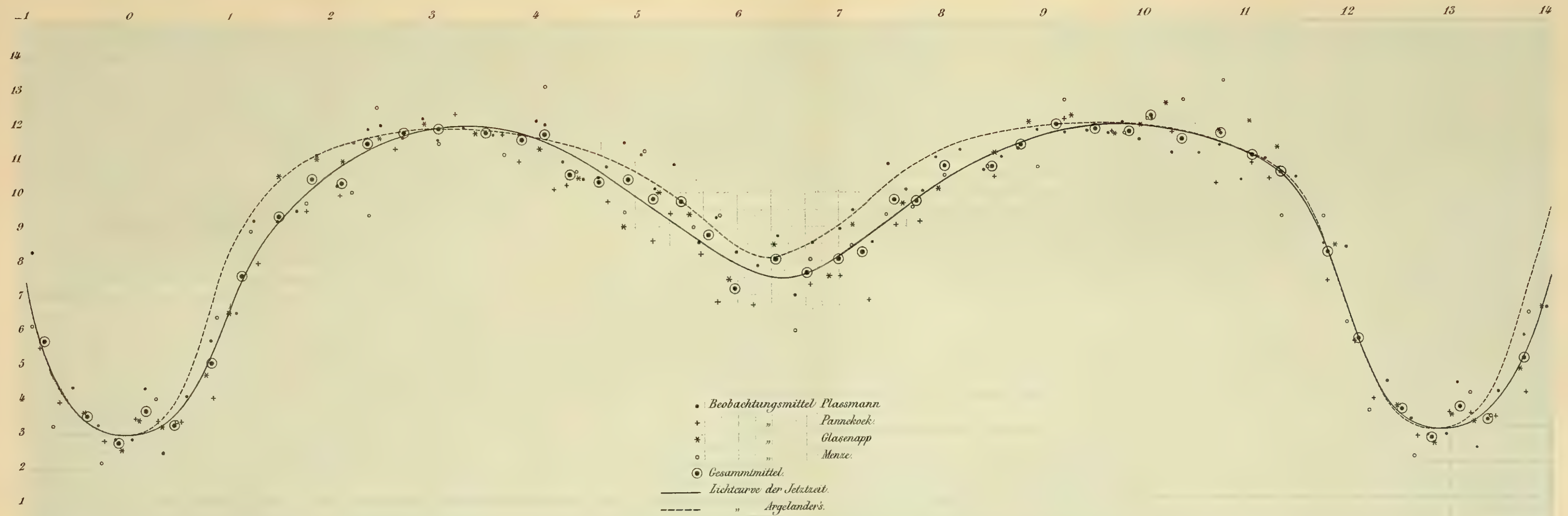
Mai	27,72	2	+	0,88	Mai	20,00	3	6,08
Juni	9,20	3	+	0,45	Juni	1,98	3	6,14
"	22,17	3	+	0,51	"	15,90	3	7,15
Juli	4,85	4	+	0,27	"	28,95	4	7,29
"	17,95	4	+	0,46	Juli	12,00	3	7,42
"	30,67	4	+	0,27	"	24,45	4	6,96
Aug.	12,87	4	+	0,55	"	5,50	4	6,10
"	25,65	4	+	0,42	Aug.	19,05	4	6,73
Sept.	7,80	4	+	0,66	Sept.	1,30	4	7,07
"	20,70	2	+	0,64	"	14,35	4	7,21
Oct.	3,55	1	+	0,58	"	27,50	2	7,44
"	16,40	2	+	0,52	Oct.	9,40	$\frac{1}{2}$	7,43
"	29,65	$\frac{1}{2}$	+	0,85	"	22,75	2	6,87
Nov.	11,40	3	+	0,69	Nov.	5,50	2	7,70
"	23,87	4	+	0,25	"	18,00	1	7,29
Dez.	6,95	3	+	0,41				
"	19,85	$\frac{1}{2}$	+	0,40				

## Bemerkungen:

- 1) Die Neapelschen Beobachtungen dieses Jahres sind offenbar ganz verfehlt.  
 2) Die folgende Beobachtung 1861 Nov. 24 25h fortgelassen, da die Stundenzahl offenbar fehlerhaft ist.

(5 Juli 1897).













Over zekere trillingen van hoogere orde  
van abnormale intensiteit (relatietrillingen)  
bij mechanismen  
met meerdere graden van vrijheid

DOOR

**D. J. KORTEWEG.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**)

**DEEL V. N<sup>o</sup>. 8.**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER  
Juli 1897.



Over zekere trillingen van hoogere orde  
van abnormale intensiteit (relatietrillingen)  
bij mechanismen  
met meerdere graden van vrijheid

DOOR

**D. J. KORTEWEG.**

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**)

**DEEL V. N<sup>o</sup>. 8.**

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER  
1897.





# Over zekere trillingen van hogere orde van abnormale intensiteit (relatietrillingen) bij mechanismen met meerdere graden van vrijheid.

## I N L E I D I N G.

1. Wanneer een mechanisme, bezittende  $m$ -graden van vrijheid, om een evenwichtsstand schommelt, dan kan de beweging in het algemeen en met in achtneming der vierkanten, producten en hogere machten der snelheden en afwijkingen door een stelsel van  $m$ -reeksontwikkelingen worden voorgesteld.

Verstaat men, namelijk, onder  $x, y, z \dots$  de principale coördinaten (als lengtegrootheden gedacht) van het mechanisme, allen nul wordende in den evenwichtsstand; onder  $n_x, n_y, n_z \dots$  de bijbehorende trillingsgetallen, aangevende het aantal schommelingen in  $2\pi$  tijdseenheden, bij zéér kleine slingeren, waarbij alleen de betrokken principale coördinaat van waarde verandert; onder  $h$  eene lengte die gering is in verhouding tot een of andere lengtemaat  $l$ , afhankelijk van de afmetingen van het mechanisme, of van den aard der krachtwerking <sup>1)</sup>, onder  $A, B, C \dots$  getallen van matige

<sup>1)</sup> Heeft men te doen met een samenstel van slingers, dan kan  $l$  bijv. voorstellen de kleinste slingerlengte. In andere gevallen lette men op den aard der krachtwerking. In het algemeen is namelijk bij kleine afwijkingen de kracht die het mechanisme terugvoert naar den evenwichtsstand bij eerste benadering met de afwijking evenredig. Men zal nu  $l$  niet grooter mogen nemen dan die waarde van  $h$ , waarbij de termen van hogere orde den met de afwijking evenredigen term beginnen te overtreffen.



alwaar het signateeken door aanhanging der letter  $g$  de meer uitgebreide beteekenis heeft aangenomen dat niet alleen alle soortgelijke termen, betrekking hebbende op andere principale coördinaten, moeten worden opgenomen, maar bovendien aan iederen term een zekeren niet nader aangewezen coëfficiënt moet worden toegevoegd. Opmerking verdient het daarbij dat in iederen term de som der stippels, die fluctueeringen aanduiden, gelijk is aan *nu!* of aan *twee*.

3. Gaat men nu voorzichtig den uitslag na dezer substitutiën dan zal men vooreerst ontdekken dat, als gevolg van de zoo even aangewezen bijzonderheid, geene sinus- maar uitsluitend cosinustermen zullen optreden en voorts dat, indien men de coëfficiënten  $a^{(pqr...)}_{(v)}$ ,  $s^{(pqr...)}_{(v)}$ ,  $t^{(pqr...)}_{(v)}$  . . . rangschikt naar hun index  $(v)$ , d. w. z. naar de macht van  $h$  waarmede zij vereenigd optreden, telkens in iedere vergelijking slechts ééne coëfficiënt van den hoogsten index, en wel in den eersten graad, naast producten en machten van coëfficiënten van lageren index optreedt. Men kan derhalve op regelmatige wijze achtereenvolgens de termen met telkens hoogere indices berekenen.

Verstaat men daarbij, als gezegd, onder:

$$(4) \quad S = [p] + [q] + [r] + \dots$$

de som der als absolute getallen opgevatte (dus steeds positief genomen) grootheden  $p, q, r, \dots$ , dan zal blijken, dat in het algemeen, zooals wij in de verg. (1) reeds door den bovengeplaatsten index aanwezen:

$$(5) \quad \alpha = a^{(S)}_{pqr...} h^S + \dots; \quad \beta = b^{(S)}_{pqr...} h^S + \dots;$$

Uitzonderingen echter vormen daarop *vooreerst* de bekende termen, voor welke:

$$(6) \quad \alpha = a^{(2)}_{00..0} h^2 + \dots; \quad \beta = b^{(2)}_{00..0} h^2 + \dots;$$

*ten tweede* de termen met  $\cos \varphi, \cos \psi, \dots$  voor zooverre zij niet tot de met A, B, C... aangedane termen behooren. Hier heeft men:

$$(7) \quad \alpha = a^{(3)}_{010..0} h^3 + \dots; \quad \dots$$

Eindelijk zal het blijken dat de grootheden  $\sigma, \tau, \dots$  die het tempo der slingeringen wijzigen, berekend kunnen worden ieder uit den coëfficiënt van de bijbehorende  $\cos \varphi, \cos \psi$ , etc. . . in die vergelijking van Lagrange welke meer in het bijzonder den overeenkomstigen principalen coördinaat betreft.

Zoo heeft men bijv. ter berekening van  $\sigma$  uit de eerste der verg. (3):

$$(8) \quad - Ah (n_x + \sigma)^2 + Ah n_x^2 + \dots = 0$$

alwaar de niet uitgeschreven termen geene lagere machten van  $h$  dan de derde bevatten.

Deze vergelijkingen veroorloven weder de opeenvolgende berekening der coëfficiënten in de uitdrukkingen:

$$(9) \quad \sigma = s^{(2)} h^2 + s^{(3)} h^3 + \dots; \tau = t^{(2)} h^2 + \dots;$$

### Het optreden van relatietrillingen, hunne definitie.

4. Terwijl men op deze wijze tot reeksontwikkelingen geraakt, die *in het algemeen* voor kleine waarden van  $\frac{h}{l}$  snel convergereen bestaat daarop eene gewichtige uitzondering. Bij de berekening toch der grootheden  $a^{(pqr)}$ , zooals die in den aanvang der vorige paragraaf beschreven is, treden deze in de vergelijkingen op voorzien van coëfficiënten, die in bepaalde omstandigheden zeer klein worden kunnen.

Deze omstandigheden doen zich voor, wanneer eene homogene lineaire relatie tusschen de trillingsgetallen  $n_x, n_y; \dots$  etc. nagevoeg is vervuld, m. a. w. wanneer er eene betrekking bestaat van den vorm:

$$(10) \quad p_1 n_x + q_1 n_y + \dots = \rho,$$

alwaar  $p_1, q_1 \dots$  geheele getallen zijn, positief of negatief, en  $\rho$  klein is ten opzichte van de trillingsgetallen  $n_x, n_y \dots$ . Dewijl, namelijk, de bedoelde coëfficiënt voor  $a^{(pqr)}$  de waarde:

$$(11) \quad (pn_x + qn_y + \dots)^2 - n_x^2$$

verkrijgt, zal bijv. in het geval:

$$(12) \quad p = p_1 - 1, q = q_1, r = r_1 \dots$$

voor het eerste vierkant geschreven kunnen worden:

$$(-n_x + \rho)^2$$

waardoor derhalve hare waarde afdaalt tot:

$$(13) \quad -2n_x \rho + \rho^2$$

Als gevolg daarvan <sup>1)</sup> zal de overeenkomstige term in de reeksont-

<sup>1)</sup> Dat bijv. bij geluidstrillingen of lichttrillingen  $n_x$  in den regel door een groot getal wordt voorgesteld, en dus  $-2n_x \rho$  in dat geval niet klein behoeft te worden, doet



wikkeling (1) eene abnormale grootte en daarmede de trilling, welke door dien term wordt voorgesteld, eene abnormale intensiteit verkrijgen.

Ditzelfde doet zich voor bij:

$$p = p_1 + 1, q = q_1, r = r_1, \dots$$

en, wat  $b^{(s)}$  betreft, bij:

$$p, q, r, \dots$$

$$p = p_1, q = q_1 - 1, r = r_1, \dots$$

enz. enz.

*Zulke abnormaal in intensiteit verhoogde trillingen zullen wij den naam van relatietrillingen geven.*

Daarbij valt echter op te merken, dat wij die benaming beperken tot die trillingen waar de verhooging van intensiteit *direct* en niet *indirect* verkregen wordt. Het is toch duidelijk dat, waar zekere coëfficiënten, behoorende bij termen die  $h^p$  bevatten, abnormaal vergroot zijn, ditzelfde het geval zal zijn met alle termen van hoogere orde bij welker berekening die coëfficiënten mede werken. *Zulke termen nu zullen niet worden aangemerkt als voerend tot relatietrillingen, tenzij bovendien, wat zooals wij zien zullen mogelijk is, de eigen coëfficiënt, waardoor bij de berekening moet worden gedeeld, op nieuw eene met (13) overeenkomstige gedaante aanneemt.*

Uit deze definitie volgt dan onmiddellijk dat voor alle relatietrillingen het trillingsgetal in de nabijheid van dat eener principale trilling gelegen is. Voor  $p = p_1 - 1, q = q_1, \dots$  bijv. bedraagt het ongeveer  $n_x - \rho$ ; voor  $p = p_1 + 1, q = q_1, \dots$  ongeveer  $n_x + \rho$ .

## Hoegrootheid der intensiteitsverhooging van relatietrillingen.

5. Ten einde den aard der intensiteitsverhooging, die de relatietrillingen ondergaan, naderte bepalen, zal het wenschelijk zijn de daarbij optredende coëfficiënten eenigszins nauwkeuriger te beschouwen.

Wij kiezen daartoe als voorbeeld den term:

$$(14) \quad a \cos((p_1 - 1)\varphi + q_1\psi + r_1\chi + \dots)$$

$$p_1 - 1, q_1, r_1, \dots$$

uit de eerste reeksontwikkeling (1).

niets ter zake. Dit is toch geheel afhankelijk van de gekozene tijdseenheid. Bij vergroting van deze zullen ook de coëfficiënten in de verg. (3) overeenkomstige vergrotingen ondergaan zonder dat dit op de coëfficiënten in de verg. (1), waarmede het hier te doen is, invloed hebben zal. Gemakshalve zullen wij  $n_x, n_y, \dots$  als matig,  $\rho$  als een klein getal opvatten.

Denken wij ons de substitutie in de eerste der verg. (3) en de verandering der cosinus- en sinusprodukten in cosinusommen verricht en zoeken wij bij elkander al de termen welke  $\cos((p_1 - 1)\varphi + q_1\psi + r_1\chi + \dots)$  bevatten, hun gemeenschappelijken coëfficiënt gelijk nul stellende, dan verkrijgen wij eene vergelijking van den vorm:

$$(15) \quad \xi_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} \alpha_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} = P_{p_1-1, q_1, r_1, \dots}$$

derhalve:

$$(16) \quad \alpha_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} = \frac{P_{p_1-1, q_1, r_1, \dots}}{\xi_{p_1-1, q_1, r_1, \dots}}$$

Den factor  $\xi_{p_1-1, q_1, r_1, \dots}$  uitschrijvende tot en met de termen van de orde  $h^2$  zal men nu vinden:

$$(17) \quad \xi_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} = -2n_x\rho + \rho^2 - 2[(p_1 - 1)s^{(2)} + q_1 t^{(2)} + \dots]n_x h^2 + \sum_g A^2 h^2,$$

alwaar de drie eerste termen ontstaan zijn uit:

$$[(p_1 - 1)(n_x + \sigma) + q_1(n_y + \tau) + \dots]^2 - n_{x'}^2;$$

terwijl de laatste hun oorsprong vinden in het optreden van termen bevattende, bijv.  $\cos^2 \varphi \cos((p_1 - 1)\varphi + q_1\psi + r_1\chi + \dots)$ . Met verwaarloozing van  $\rho^2$  kan dus  $\xi$  gebracht worden onder den vorm:

$$(18) \quad \xi_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} = -2n_x(\rho + \sum_g A^2 h^2);$$

dewijl namelijk ook  $s^{(2)} h^2$ ,  $t^{(2)} h^2$  enz., te berekenen uit (8), de gedaante  $\sum_g A^2 h^2$  aannemen zullen.

Wat voorts  $P$  betreft, deze grootheid zal  $h$  in geene geringere macht dan:

$$[p_1 - 1] + [q_1] + [r_1] + \dots$$

bevatten kunnen.

Nemen wij nu aan dat  $p_1$  positief is, wat geene beperking is, dan is die macht  $S_1 - 1$ , wanneer

$$(19) \quad [p_1] + [q_1] + [r_1] + \dots = S_1.$$

Deze grootheid  $S_1$ , welke in het vervolg eene groote rol spelen zal, zullen wij de absolute coëfficiëntensom der relatie (10) noemen.

Onze beschouwingen samenvattende, zien wij nu gemakkelijk in dat de uitdrukking (16) gebracht kan worden onder den vorm:

$$(20) \quad \alpha_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} = \frac{P_1 h^{S_1-1}}{\left( \frac{\rho}{n_{x'}} + \sum_g A^2 h^2 + \dots \right)}$$

alwaar  $P_1 h^{S_1-1}$ , waarbij immers door  $n_x^2$  gedeeld is, van dezelfde orde van hoegrootheid is, als het geval zoude zijn bij een niet met eene relatietrilling overeenkomenden term.

6. Nemen wij nu een oogenblik aan, dat de schommelingen van het beschouwde mechanisme zóó gering zijn dat  $\sum A^2 h^2$  of wat op hetzelfde neer moet komen  $\left(\frac{h}{l}\right)^2$  klein is ten opzichte van  $\frac{\rho}{n_x}$ , dan zal de reeksontwikkeling van  $\left(1 + \frac{n_x}{\rho} \sum A^2 h^2 + \dots\right)^{-1}$ , naar de opklimmende machten van  $h^2$ , snel convergeeren en ditzelfde zal dus het geval zijn met de reeks

$$(21) \quad a = \frac{a^{(S_1-1)}}{p_1-1, q_1, r_1 \dots} h^{S_1-1} + \frac{a^{(S_1)}}{p_1-1, q_1, r_1 \dots} h^{S_1} + \dots$$

Tevens zullen dan de relatietrillingen in intensiteit versterkt zijn naar gelang van de hoegrootheid van den factor  $\frac{n_x}{\rho} < \left(\frac{l}{h}\right)^2$ .

Stijgen daarentegen, door het toenemen van  $h$ , de amplituden der schommelingen, zoodat in (20) de tweede term van den noemer de eerste overtreft, dan verliest de genoemde reeksontwikkeling hare convergentie en kan dus ook van toepassing der reeks (21) geen sprake meer zijn. In het algemeen is dan de intensiteit der overeenkomstige trilling blijkens formule (20) van de orde  $h^{S_1-3}$ , d. w. z. zij stijgt twee geheele orden, maar ook niet hooger. Slechts in zéér bijzondere gevallen, wanneer de grootheden  $A, B, C, \dots$  waarden hebben, die  $\sum A^2 h^2$  nagenoeg of geheel doen verdwijnen, kan de intensiteit nog hooger stijgen.

7. Ten einde deze uitkomst in korte bewoordingen te kunnen samenvatten, voeren wij de volgende onderscheiding in: Eene verandering in de onderlinge verhoudingen der coëfficiënten  $A, B, C, \dots$  noemen wij eene verandering in de *bewegingswijze* van het mechanisme, eene verandering van  $h$  alléén beschouwen wij daarentegen als eene verandering in de *intensiteit* van ééne en dezelfde bewegingswijze.

Wij kunnen dan zeggen: *Beginnende met zeer kleine schommelingen, zullen, bij het toenemen der intensiteit, de relatietrillingen in vergelijking met de andere trillingen, die terzelfder tijd in hetzelfde mechanisme plaats hebben, in het algemeen allengs twee volle orden van hoegrootheid stijgen. Alleen voor bijzondere bewegingswijzen zal deze stijging nog verder worden voortgezet.*

## Beteekenis der relatietrillingen in de mechanica, de leer van het geluid en van het licht.

8. Relatietrillingen zullen in de eerste plaats gemakkelijk in het leven te roepen zijn bij eenvoudige mechanismen, zooals bijv. den dubbelen slinger, bij geschikte keuze der afmetingen en der massa's. Zij zullen in dat geval, wegens de langzaamheid der slingeringen, evenzeer door verschijnselen der totale beweging als door harmonische analyse moeten kunnen worden aangetoond.

Zooals wij gezien hebben ligt het trillingsgetal eener relatietrilling steeds in de nabijheid van dat eener principale slinging. Men heeft dus te doen met het welbekende geval van de samenstelling van twee harmonische slingeringen, wier slingertijd gedurende eenigen tijd, bij benadering, als gelijk mag worden opgevat, wier onderling fasenverschil dan echter langzaam maar voortdurend in denzelfden zin verandert. Als gevolg hiervan zal dus de bedoelde principale slinging periodiek worden versterkt en verzwakt in eene periode die omgekeerd evenredig is met het verschil der trillingsgetallen, en die dus van zeer langen duur wordt wanneer de relatierest  $\rho$  (zie verg. (10)) eene kleine waarde verkrijgt.

Dat nu dergelijke langere perioden bij de beweging van den dubbelen slinger optreden, blijkt inderdaad uit de waarnemingen van de Jonquières, [*Compt. Rend.* 105, (1887) *Sur les mouvements d'oscillation simultanés de deux pendules bout à bout*, p. 23—27; 253—255] (zie vooral p. 26); in hoeverre ze met relatietrillingen in verband staan, zou echter een opzettelijk onderzoek moeten leeren. <sup>1)</sup> Bij regelmatige wijziging van een der massa's of slingerlengten zou men de periode zich moeten zien verlengen wanneer eene eenvoudige relatie (10) genaderd werd, en weer verkorten wanneer zij werd overschreden.

<sup>1)</sup> De nadere opgaven van de Jonquières zijn niet in overeenstemming met de onderstelling dat de relatietrillingen de hoofdrol speelden. Wellicht waren de amplituden te groot of te klein om hen in volle duidelijkheid te doen optreden. Over den invloed dier amplituden spreekt de Jonquières niet. Een vernieuwd onderzoek ware wensche-lijk. Daarbij zou dan te bedenken vallen dat de dubbelslinger voor pseudo-octaastrillingen een uitzonderingsmechanisme is (zie verderop § 32). Van gelijk-trillingen is geen sprake. Eerst bij het naderen der relatie  $n_x - 3n_y = \rho$  is een sterk optreden van relatietrillingen te verwachten.



9. Ook bij geluidstrillingen zullen relatietrillingen kunnen optreden. De nabijheid van hun trillingsgetal bij dat eener principale trilling zal echter de aantooning door harmonische analyse bemoeilijken. Ook hier zullen de zwevingen, die zij in de intensiteit der principale trilling in het leven roepen, wellicht nog het gemakkelijkst aanwijsbaar zijn.

Anders is het gelegen bij lichttrillingen. Indien er waarheid is in de meening door dr. *V. A. Julius* uitgesproken in zijne verhandeling: „*Over de lineaire spectra der elementen.*” (Verhandelingen der Kon. Ak. van Wet. deel 26, 1888) <sup>1)</sup>, dat, namelijk, de som- en verschiltrillingen en meer in 't algemeen de trillingen, die afhangen van de hoogere machten en producten der amplituden, bij de vorming der lijnspectra eene rol spelen, dan is ook de mogelijkheid niet uitgesloten dat samenstellingen van twee, drie of zelfs van een groot aantal dicht bijeengelegen strepen (zie § 18 en volg.) aan de aanwezigheid van relatietrillingen zouden moeten worden toegeschreven. <sup>2)</sup>

Hoe dit nu zijn moge, het teekenen van denkbeeldige lijnspectra, waar iedere streep eene bepaalde harmonische trilling aanwijst en door hare dikte een beeld geeft van de intensiteit dier trilling, scheen mij het gemakkelijkste middel om de door mij omtrent de relatietrillingen verkregen uitkomsten te verduidelijken en graphisch voor te stellen. In het vervolg zal telkens, ook in de gebruikte bewoordingen, op deze voorstellingswijze worden gedoeld.

<sup>1)</sup> Ook Annales de l'école pol. de Delft, 5, 1889.

<sup>2)</sup> Het gedrag dezer strepen bij intensiteits — d.i. temperatuursverhooging zou daaromtrent moeten beslissen. Zij zouden dan de eigenaardige veranderingen in onderlinge intensiteitsverhouding moeten vertoonen, waarover in het vervolg sprake zal zijn. Trouwens ook som- en verschiltrillingen moeten bij temperatuursverhoging in intensiteit sterker toenemen, dan de principale trillingen. Ik waag het niet te beslissen in hoeverre de bekende feiten dergelijke intensiteitsveranderingen bevestigen of reeds uitsluiten. De conclusie van *H. Kayser* over *Julius'* hypothese uitgesproken in zijn overzicht der Spectralanalyse in *Winkelmann's Handbuch der physik*, Bd. 2, 1e Abth., p. 435 is niet gunstig. Aan den anderen kant mag echter wel eens gewezen worden op de omstandigheid dat, als men met *Kayser* aanneemt (p. 419) dat een gasmolekuul beschouwd kan worden „als einen Körper..., welcher sich selbst ueberlassen nur einer begrenzten Anzahl ganz bestimmter Eigenschwingungen fähig ist, juist de afwezigheid van verschil- en somtrillingen bij de vergedreven harmonische analyse, waartoe de spectralanalyse in staat stelt, een zonderling verschijnsel zou moeten worden genoemd.

Laten wij voorts hier nog aan toevoegen dat, als de juistheid van *Julius'* opvatting aangenomen wordt, omgekeerd uit de onderlinge nabijheid van twee spectraallijnen tot het bestaan eener, meer of minder ingewikkelde, lineaire relatie met geringe rest tusschen de trillingsgetallen der principale trillingen zoude mogen worden besloten.

Beschouwing van Routh. Scherpe grens bij den  
invloed eener relatie naar gelang de absolute coëfficiënten-  
som  $\leq$  of  $>$  is dan het getal vier.

10. Het schijnt mij wenschelijk hier vooraf reeds uit te spreken datgene, wat ik meen te mogen beschouwen als het voornameste der door mij verkregen resultaten. In *E. J. Routh's „Treatise on the stability of a given state of motion, particularly steady motion” London, Macmillan, 1877*, komen twee passages voor die, hoewel ze in zooverre van wijdere strekking zijn, dat ze ook voor kinetisch evenwicht gelden, toch samenvatten alles wat, voor zoover mij bekend is, omtrent den invloed van benaderde lineaire relaties tusschen de trillingsgetallen der principale slingeren tot nu toe gevonden werd. Ik zal die passages, in hoofdstuk VII voorkomende met eenige geringe wijzigingen, om ze op zich zelf verstaanbaar te maken, aanhalen:

„Any small term of a high order, if its period is nearly the same as that of a principal oscillation of the system, may produce important effects on the magnitude of the oscillation.” (p. 90.)

„It is only when the roots of the dynamical equation are such that a linear relation of the form:

$$(p_1 - 1) n_x + q_1 n_y + \dots = n_x \text{ very nearly}$$

exists, that we may expect to find important terms among the higher orders. The order of the terms to be examined will be  $[p_1 - 1] + [q_1] + \dots$ , and unless this be also small, the terms will probably remain insignificant.”

Het zal ons nu in het vervolg blijken, dat de onbestemde uitdrukking „unless this be also small” vervangen kan worden door de uitdrukking „kleiner dan vier.” Inderdaad is er een scherpe grens te trekken tusschen den waarschijnlijksten invloed eener relatie wanneer  $S_1 \leq 4$  en wanneer  $S_1 > 4$ . In het *tweede* geval, namelijk, zullen de krachtigste relatietrillingen de orde  $k^{S_1-3}$  niet te boven gaan. Aan weerskanten van iedere principale trilling zal er ééne optreden, welke tot die orde stijgen kan. De overigen zullen tot nog geringere intensiteiten beperkt blijven. In het *eerste* geval daarentegen zullen

de relatietrillingen, bij het stijgen der intensiteit, *in het algemeen*, blijven toenemen tot zij van dezelfde orde van hoegroothed geworden zijn als de principale trillingen zelf. Naast iedere principale trilling zullen namelijk, bij stijgende intensiteit, in het spectrum aan weerskanten talrijke strepen ontstaan, die aan relatie-trillingen hun oorsprong danken. Aanvankelijk op ongeveer gelijke afstanden van elkander gelegen en sterk afnemende in helderheid naar gelang hun afstand van de principale trilling grooter wordt, zullen, terwijl steeds nieuwe strepen oprijzen, de anderen steeds meer in helderheid aan elkander en aan die der principale trilling gelijk worden. Tevens zullen de onderlinge afstanden meer en meer ongelijk en van de juiste bewegingswijze afhankelijk worden; zoodat, indien het mechanisme aan talrijke schokken is blootgesteld, waardoor telkens eene andere bewegingswijze optreedt, de strepen zich verbreedten en ten laatste in elkander vloeien zullen. Voor zulk een mechanisme zal dan als eindresultaat een naar weerskanten langzaam uitvloeiende band ontstaan. Zoodra echter de relatiestrepen in helderheid met de principale streep nagenoeg van dezelfde orde geworden zijn, zullen de reeksontwikkelingen (1) hare geldigheid verliezen en slechts zulke berekeningen, waarbij de volledige bewegingsvergelijkingen zonder benadering worden toegepast, zullen uitsluitel kunnen geven omtrent de beweging van het mechanisme.

Overigens vertoont elk der gevallen  $S_1 = 2, 3$  en  $4$  eigenaardige bijzonderheden.

Ten einde een en ander te kunnen bewijzen en nauwkeuriger te omschrijven, zal het noodig zijn relatietrillingen van verschillende soort en graad te onderscheiden.

## De drie soorten van relatietrillingen.

11. Terugkeerende tot de beschouwingen van § 4 valt het gemakkelijk in te zien, dat er twee soorten van relatietrillingen te onderscheiden zijn, die namelijk, waarbij de absolute som der binnen het cosinusteecken aanwezige coëfficiënten  $S = [p] + [q] + \dots$  gelijk is aan  $S_1 - 1$  en die, waarbij ze  $S_1 + 1$  bedraagt.

Tot de *eerste* soort behoort ( $p_1$  weder als positief beschouwende) het geval:

$$(22) \quad p = p_1 - 1; q = q_1; r = r_1; \dots$$

tot de *tweede* het geval:

$$(23) \quad p = p_1 + 1; q = q_1; r = r_1; \dots$$

Aan weerskanten van iedere bij de relatie (10) betrokkene principale trilling, legerd zich dus op een afstand  $\rho$  eene relatietrilling. Bij geringe intensiteit der beweging zijn deze beide van ongelijke orde van hoegroothed, die der eerste soort is van de orde  $h^{S_1-1}$ , die der tweede van de orde  $h^{S_1+1}$ .

*Bij het stijgen der intensiteit echter naderen beide tot de orde  $S_1 - 3$ .*

Voor die der eerste soort volgt dit onmiddellijk uit het in § 6 aangevoerde. Om het ook voor die van de tweede in te zien, is het slechts noodig op te merken dat in de met (15) overeenkomstige vergelijking:

$$(24) \quad \frac{\xi}{p_1+1, q_1, r_1, \dots} \frac{\alpha}{p_1+1, q_1, r_1, \dots} = \frac{P}{p_1+1, q_1, r_1, \dots}$$

tot de vorming van  $\frac{P}{p_1+1, q_1, r_1, \dots}$  o. a. zal medewerken de term, waarin optreedt:

$$(25) \quad \cos^2 \varphi \cdot \cos((p_1 - 1)\varphi + q_1\psi + \dots)$$

Deze term zal  $h_1^{S_1+1}$  bevatten. Dewijl echter tot zijne samenstelling heeft medegewerkt een term, welke op eene relatietrilling van de eerste soort betrekking heeft, zoo is reeds eenmaal door de kleine groothed  $\frac{\xi}{p_1-1, q_1, r_1, \dots}$  van verg. (15) gedeeld. Ter berekening van

$\frac{\alpha}{p_1+1, q_1, r_1, \dots}$  moet, krachtens (24), thans op nieuw door eene der-

gelijke groothed gedeeld worden, en daar beide deze grootheden, bij voortgezette stijging der intensiteit, van de orde  $h^2$  worden, zoo zal de totale stijging in hoegroothed van  $\frac{\alpha}{p_1+1, q_1, r_1, \dots}$  ten slotte vier

geheele orden moeten bedragen.

12. De beide relatiestepen in het spectrum aan weerskanten van iedere principale trilling, die aan de relatie deelneemt, zullen dus, hoewel aanvankelijk van zeer ongelijke helderheid, ten slotte eene helderheid van onderling gelijke orde van hoegroothed bereiken. Daarbij zal de aanvankelijk helderste streep, behoorende bij de relatietrilling der eerste soort, niet overal aan dezelfde zijde harer principale trilling gelegen zijn. Daaromtrent geldt de eenvoudige regel, dat zij voor die principale trillingen, welke in de



relatie (10) met coëfficiënten van hetzelfde teeken optreden, ook aan dezelfde, voor de overigen aan de tegengestelde zijde ligt; waarbij dan op te merken valt, dat deze coëfficiënten niet *alle* hetzelfde teeken bezitten kunnen.

13. Naast de beide besprokene soorten van relatietrillingen is het wenschelijk eene derde soort te onderscheiden omvattende diegene welke in de buurt gelegen zijn van principale trillingen, welke in de relatie *niet* optreden. Immers ook bij elk van deze zullen relatietrillingen worden waargenomen.

Laat toch  $n_u$  het trillingsgetal van zulk eene trilling voorstellen, dan is het duidelijk dat ook de termen

$$(26) \quad a \cos (p_1 \varphi + q_1 \psi + r_1 \chi + \dots \pm v) \\ p_1, q_1, \dots, \pm 1$$

zullen blijken tot relatietrillingen aanleiding te geven, dewijl (vergelijk § 4):

$$(27) \quad (p_1 n_x + q_1 n_y + \dots \pm n_u)^2 - n_u^2 = \pm 2 n_u \rho + \rho^2.$$

Gemakkelijk is het tevens in te zien dat deze termen, aanvankelijk van de orde  $h^{S_1+1}$ , evenals de relatietermen der *tweede soort* tot de intensiteit  $h^{S_1-3}$  stijgen kunnen.

*Iedere niet in de relatie intredende principale trilling zal dus aan weerskanten vergezeld zijn van eene relatietrilling, die zich gedraagt als eene der tweede soort.*

14. Ten slotte, reeds hier, een enkel woord, dat ook voor al het volgende geldt, omtrent de afstanden der relatietrillingen tot de principale trilling. Deze afstanden worden aanvankelijk (d. i. bij geringe intensiteit) nagenoeg geheel bepaald door de relatierest, en zijn dus voor de verschillende principale trillingen gelijk, als namelijk het spectrum zoodanig is geconstrueerd, dat gelijke verschillen in trillingsgetal met gelijke afstanden overeenkomen. Evenwel treden reeds onmiddellijk (zie verg. (1), (2), (8) en (9)) correctietermen op, voor ieder van hen verschillend, die van de orde  $h^2$  zijn en afhangen van  $A, B, C, \dots$ , dus van de bewegingswijze.

Bij telkenmalige verandering dier bewegingswijze zal dit eene verbreeding zoowel der principale (waarvoor de correctie evenzeer geldt) als der relatiestrepen ten gevolge hebben, in het tegenovergestelde geval tot tamelijk onregelmatige vergrootingen en verkleiningen der onderlinge afstanden voeren. *Bij het naderen van den eindtoestand, waarbij de relatietrillingen hunne maximale orde van hoegrootheid bereiken, worden deze correcties, afhankelijk van  $\sigma, \tau, \dots$ ,*

van dezelfde orde als de oorspronkelijke afstand  $\rho$ . De verbreeding, die optreedt in het geval van telkenmalige wisseling der bewegingswijze, zal derhalve dan tot samensmelting der relatiestrepen met de principale voeren.

### Relatietrillingen van hooger en graad.

15. Het is duidelijk dat de relatie:

$$(10) \quad p_1 n_x + q_1 n_y + \dots = \rho$$

na vermenigvuldiging met een niet te groot getal  $k$ , aanleiding geeft tot eene nieuwe relatie:

$$(28) \quad k p_1 n_x + k q_1 n_y + \dots = k\rho$$

die op hare beurt relatietrillingen in het leven roept, *aan welke wij den naam van relatietrillingen van den  $k^{\text{ten}}$  graad geven zullen.*

Deze relatietrillingen van hooger en graad zullen strepen in het spectrum te voorschijn roepen, die respectievelijk op afstanden  $2\rho$ ,  $3\rho$ , ...,  $k\rho$ , ..., etc. aan weerskanten der principale strepen zullen gelegen zijn, en, op dezelfde wijze als die van den eersten graad, in drie soorten te onderscheiden zijn. Evenwel zullen zij met het stijgen van  $k$  langzamerhand het karakter van relatietrillingen verliezen en daarmee zal dan ook geleidelijk de abnormale verhooging in intensiteit verloren gaan.

Van die laatste omstandigheid voor het oogenblik afziende, willen wij thans bepalen tot welke orde van hoegroothed de termen zullen kunnen stijgen, welke met de relatietrillingen van den  $k^{\text{den}}$  graad overeenstemmen. Vooreerst is het duidelijk, dat het in § 11 en § 13 aangevoerde ook op de relatietrillingen van hooger en graad toepasselijk is. De drie soorten zullen dus wederom tot gelijke orde stijgen bij toenemende intensiteit der beweging. Bedenkt men nu bovendien dat, bij de vorming van  $P$  in de met (15)

$$k p_1 - 1, k q_1, \dots$$

overeenkomstige vergelijking, termen zullen optreden, voortkomende uit dezulken die tot de relatietrillingen tweede soort van den naast lageren graad aanleiding geven, dan is het gemakkelijk in te zien dat voor iederen volgende graad de abnormale verhooging der hoegroothed vier geheele orden meer zal kunnen bedragen.

De relatietrillingen eerste soort van den  $k^{\text{den}}$  graad, wier orde van hoegroothed, bij geringe waarden van  $h$ , aanvankelijk door  $h^{k S_1 - 1}$  wordt voorgesteld, zullen dus kunnen stijgen tot de orde van hoegroothed voorgesteld door:

$$(29) \quad h^{k S_1 - 1 - \frac{1}{2}(k-1) - 2} = h^{k S_1 - \frac{1}{2}k + 1}$$

Is derhalve bij eene relatie (10) de absolute coëfficiëntensom  $S_1 > 4$ , dan zullen, bij toenemende intensiteit der beweging, de relatietrillingen van opeenvolgenden graad toch voortdurend zwakker blijven naarmate hun graad hooger is.

Voor  $S_1 \leq 4$  zullen daarentegen de relatietrillingen van verschillende graden in relatieve sterkte blijven toenemen tot zij dezelfde orde van hoegroothed als de principale trillingen zelve bereiken.

16. Hiermede is het bestaan der scherpe grens, waarover in § 10 gesproken werd, tusschen de gevallen  $S_1 > 4$  en  $S_1 \leq 4$  aangetoond. In het eerste geval zullen zich in het denkbeeldige spectrum zwakke lijnen aan weerskanten der principale trillingen vertoonen, die wel in helderheid toenemen bij toename der intensiteit der beweging, maar toch zwakker en zwakker blijven naar gelang ze verder van de principale trilling verwijderd zijn.

In het tweede geval daarentegen ontstaat bij toenemend intensiteit een soort roosterspectrum, waar de afname der helderheid, naar gelang van den afstand tot de principale streep, langzaam plaats vindt, en, zooals wij zagen, slechts veroorzaakt wordt door de omstandigheid dat de relatierest bij het klimmen van dien afstand toeneemt en dus het karakter van relatietrillingen langzamerhand verloren gaat.

Overigens kunnen bij bepaalde mechanismen en bij bepaalde bewegingswijzen uitzonderingen optreden. Wat het tweede geval aangaat, wezen wij daarop reeds in § 6, wat het eerste betreft zullen wij later nader aantonen dat er mechanismen zijn, waarbij de relatietrillingen andere regels volgen.

17. Hoewel uit formule (29) schijnt te volgen dat voor  $S_1 < 4$  de relatietrillingen bij voldoende intensiteit der beweging de principale trillingen in orde van hoegroothed zouden kunnen gaan overtreffen, zoo is toch, zooals bij de behandeling der gevallen  $S_1 = 3$  en  $S_1 = 2$  blijken zal, deze gevolgtrekking onjuist.

Overigens verliezen de reeksontwikkelingen (1), waarop toch al de getrokken besluiten steunen, feitelijk hunne geldigheid reeds vóór dat de toestand bereikt is, waarbij de relatietrillingen van dezelfde orde van hoegroothed met de principale trillingen geworden zijn. Zulk een toestand moet dus eigenlijk beschouwd wor-

den als een limiettoestand, waartoe echter vrij dicht genaderd worden kan, en die tevens aanwijst tot hoever, langs den hier gevolgden weg, de gebeurtenissen, die bij stijgende intensiteit intreden, kunnen worden vervolgd. Wat er bij nog verder voortgezette stijging gebeuren zal, is langs dien weg niet te ontdekken. Waar dit voor bepaalde mechanismen wellicht op andere wijze mogelijk is, zullen andere reeksontwikkelingen daaraan moeten ten grondslag liggen, of de integraties in eindigen vorm moeten kunnen worden verricht.

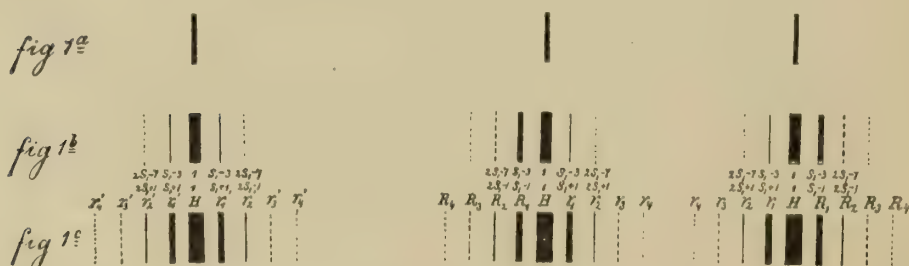
Na deze algemeene opmerking gaan wij er thans toe over eerst het geval  $S_1 > 4$  en daarna de gevallen  $S_1 = 4$ , 3 en 2 nader te beschouwen.

### Het geval $S_1 > 4$ . Verschijnselen in het spectrum.

18. Voor het geval  $S_1 > 4$  hebben wij aan het reeds aangevoerde weinig toe te voegen. Op overzichtelijke wijze worden de verkregen resultaten door fig. 1 a, b en c opgehelderd, waar, door middel van denkbeeldige spectra, de bewegingstoestand bij drie verschillende intensiteiten is voorgesteld.

In fig. 1<sup>a</sup> zijn de schommelingen nog zeer klein, de hoofdtrillingen zijn de eenige die tot zichtbare lijnen aanleiding geven. Er zijn er hier drie voorgesteld, waarvan de beide meest rechtsche geacht worden bij de relatie betrokken te zijn met coëfficiënten van verschillend teeken, de derde *niet*.

Fig. 1: Relatietrillingen met eene absolute coëfficiëntensom  $> 4$ .





baar geworden; bij de beide rechte strepen bovendien die van den derden graad, eerste soort.

In fig. 1<sup>c</sup> is de grenstoestand voorgesteld. De relatietrillingen van gelijken graad hebben hier allen gelijke orde van helderheid bereikt. Tevens denke men zich de strepen op onregelmatige wijze verschoven over afstanden van dezelfde orde als die tusschen de strepen aangegeven zijn en afhankelijk van de bewegingswijze van het mechanisme.

Van de onmiddellijk boven de strepen van fig. 1<sup>c</sup> geplaatste letters, duiden  $H$  eene hoofdtrilling,  $R_k$ ,  $r_k$  en  $r'_k$  relatietrillingen van den  $k^{ten}$  graad en respectievelijk van de eerste, tweede en derde soort aan.

De daarboven geplaatste getallen geven de oorspronkelijke orde van hoegrootheid aan en de nog hoger geplaatste die waartoe in het limietgeval genaderd wordt, alles relatief de hoofdtrilling, en bepaald door de overeenkomstige macht van  $h$ .

### Het geval $S_1 = 4$ .

19. Ook omtrent dit geval worden geene bijzondere opmerkingen meer vereischt. Het bijbehorende spectrum is niet geteekend. De beide eerste spectra zouden met die van fig. 1<sup>a</sup> en 1<sup>b</sup> overeenkomen, maar in den limiettoestand treedt, zooals in § 16 beschreven werd, een roosterspectrum op; immers worden voor  $S_1 = 4$  alle bovenste getallen  $S_1 - 3$ ,  $2 S_1 - 7$ ,  $3 S_1 - 11$ , etc. aan elkander gelijk.

### Het geval $S_1 = 3$ . Pseudo-som en pseudo-octaafrillingen.

20. De relatie kan hier van tweërlei aard zijn, namelijk 1<sup>o</sup>:

$$(30) \quad n_x + n_y - n_z = \rho \text{ (pseudo-somtrillingen)}$$

of ten 2<sup>o</sup>:

$$(31) \quad 2n_x - n_y = \rho \text{ (pseudo-octaafrillingen).}$$

In beide gevallen doet zich eene opmerkelijke bizonderheid voor, die uitsluitend eigen is aan het geval  $S_1 = 3$ . Terwijl namelijk in alle andere gevallen (ook in het geval  $S_1 = 2$ ) de reeksontwikkelingen (1) geldig blijven (zie § 6) zoolang  $\left(\frac{h}{l}\right)^2$  klein blijft ten opzichte van  $\frac{\rho}{n_x}$ , d. w. z. zoolang  $\frac{h}{l}$  klein is ten opzichte van  $\sqrt{\frac{\rho}{n_x}}$ , zullen thans die reeksontwikkelingen hunne geldigheid reeds verliezen, zoodra  $\frac{h}{l}$  van dezelfde orde is als  $\frac{\rho}{n_x}$  zelve. Toch blijft daarbij de limiettoestand, ten minste voor de bij de relatie betrokken trillingen, al wordt ze thans spoediger genaderd, geheel van denzelfden aard. Die relatietrillingen stijgen namelijk wederom allen tot dezelfde orde van intensiteit als de hoofdtrillingen; terwijl ook weder verschuivingen van de orde van hunne onderlinge afstanden optreden.

Ten einde dit in te zien is het in de eerste plaats noodig een blik te werpen op verg. (20), welke thans voor de relatie-trillingen der eerste soort, naar gelang de relatie (30) of wel (31) geldt, een der volgende vormen aanneemt:

$$(32) \quad \alpha_{0,1,-1,0,\dots} \quad \text{of} \quad \alpha_{1,0,-1,0,\dots} \quad \text{of} \quad \alpha_{1,1,0,0,\dots} = \frac{P_1 h^2}{\left(\frac{\rho}{n_x} + \sum_g A^2 h^2 + \dots\right)}$$

of

$$(33) \quad \alpha_{1,-1,0,\dots} \quad \text{of} \quad \alpha_{2,0,0,\dots} = \frac{P_1 h^2}{\left(\frac{\rho}{n_x} + \sum_g A^2 h^2 + \dots\right)};$$

immers blijkt dan dat de relatietrillingen *eerste soort, eerste graad* reeds van de orde van hoegrootheid der hoofdtrillingen worden, zoodra  $\frac{\rho}{n_x}$  de orde van  $\frac{h}{l}$  bereikt.

21. Wat nu de relatietrillingen *tweede soort, eerste graad* betreft, deze zijn, zooals bijv. die welke, in het geval van pseudosomtrillingen, bepaald wordt door  $2\varphi + \psi - \chi$ , oorspronkelijk van de orde  $h^4$ . Zij vertoonen echter in de bijbehorende functie  $P$  (zie verg. (24)) termen welke ontstaan door de herleiding, tot sommen van cosinussen, van produkten als  $\cos(\varphi + \psi) \cdot \cos(\varphi - \chi)$ , wier bijbehorende coëfficiënten, dewijl zoowel  $\varphi + \psi$  als  $\varphi - \chi$  relatietrillingen van de eerste soort aanwijzen, reeds tweemaal een factor van de orde  $\frac{\rho}{n_x}$  of  $\frac{h}{l}$  in den noemer vertoonen. Thans wor-

den zij nog eenmaal door zulk een factor gedeeld, zoodat zij van de orde  $h^4$  tot de orde  $h$  worden verhoogd.

En wat eindelijk de relatietrillingen der eerste en tweede soort van *hooger en graad* aangaat, dat ook deze tot de orde  $h$  stijgen zullen, volgt uit de omstandigheid dat in de  $P$ -functie van iedere  $R_k$  een term zal optreden bestaande uit het produkt van twee factoren, waarvan de eene betrekking heeft op eene hoofdtrilling, de andere op eene trilling  $r_{k-1}$ , <sup>1)</sup> terwijl evenzeer in de  $P$ -functie van iedere  $r_k$  een term optreedt bestaande uit het produkt van twee factoren, die respectievelijk op eene relatietrilling  $R_1$ , eerste soort, eerste graad en op eene trilling  $R_k$  betrekking hebben. <sup>2)</sup> Zijn derhalve de relatietrillingen van den  $k-1^{\text{sten}}$  graad tot de orde  $h$  gestegen, dan moet zulks ook met die van den  $k^{\text{den}}$  graad het geval zijn. Immers de bedoelde termen, die nu van de orde  $h^2$  zijn, worden nogmaals door een factor van de orde  $h$  gedeeld.

Iets dergelijks doet zich bij de relatietrillingen  $r'_k$  der derde soort niet voor. Deze zullen echter in hunne  $P$ -functie termen vertoonen, welke hun oorsprong danken <sup>3)</sup> aan twee hoofdtrillingen en eene trilling  $R_k$ . Zij stijgen derhalve, dewijl wederom door een factor van de orde  $h$  moet worden gedeeld, tot de orde  $h^2$  en blijven alzoo bij de relatietrillingen van de eerste en tweede soort eene gansche orde van hoegrootheid ten achter.

22. Ten slotte vereischen de verg. (8) ter berekening van de grootheden  $\sigma$ ,  $\tau$ ..., van welke de verschuiving der strepen afhankelijk is, eene nadere beschouwing. Het is duidelijk dat er thans in die verg. termen zullen optreden, ontstaande uit produkten van den vorm  $\cos(\varphi + \psi) \cdot \cos \psi$ . Deze termen bevatten wel  $h^3$ , maar dewijl  $\cos(\varphi + \psi)$  met eene  $R_1$  correspondeert, verheffen zij zich, bij toenemende intensiteit, tot de orde  $h^2$ , en daar nu, ter berekening van  $\sigma$ ,  $\tau$ ..., nog ééns door  $h$  wordt gedeeld, zoo volgt hieruit dat  $\sigma$ ,  $\tau$ ... etc. zelve van de orde  $h$  zullen worden. De verschuivingen worden dus van de orde der afstanden  $\rho$ , zoodra  $\frac{h}{l}$  van de orde  $\frac{\rho}{\mu_x}$  geworden is, d. w. z. wanneer de limiettoestand bereikt is.

23. Wij vatten thans het gevondene weder samen met behulp

<sup>1)</sup> Zoo ontstaat een term met  $\cos[(k-1)\varphi + k\psi - k\chi]$  uit het produkt:  $\cos \psi \cdot \cos[(k-1)\varphi + (k-1)\psi - k\chi]$ , alwaar de laatste factor uit eene  $r_{k-1}$  voorkomt.

<sup>2)</sup> Immers ontstaat  $\cos[(k+1)\varphi + k\psi - k\chi]$  uit  $\cos(\varphi + \psi) \cdot \cos[k\varphi + (k-1)\psi - k\chi]$ .

<sup>3)</sup> Immers ontstaat bijv.  $\cos[u + k\varphi + k\psi - k\chi]$  uit  $\cos u \cdot \cos \varphi \cdot \cos[(k-1)\varphi + k\psi - k\chi]$ .

van fig. 2<sup>a, b, c</sup> in welke de spectra van pseudo-octaaft trillingen <sup>1)</sup> geteekend zijn.

Eene nadere verklaring dezer figuur zal wel niet noodig zijn. De beide meest rechts geteekende strepen van fig. 2<sup>a</sup> behooren tot de beide trillingen die in de relatie betrokken zijn.

### Het geval $S_1 = 2$ . Pseudo-gelijktrillingen. <sup>2)</sup>

24. De relatie is in dit geval noodzakelijk van den vorm:

$$(34) \quad n_x - n_y + \rho = 0.$$

Hierbij verdwijnt echter het onderscheid tusschen de relatietrillingen van de eerste en tweede soort. Immers kan de trilling voorgesteld door:

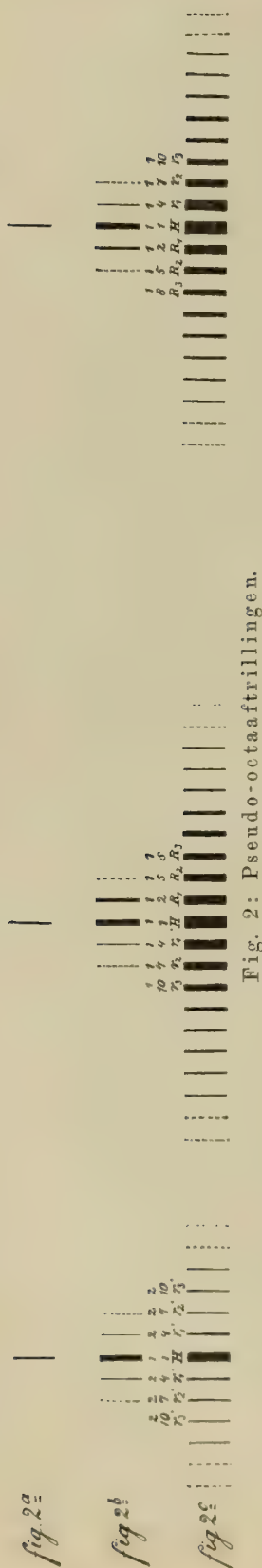
$$(k - 1) \varphi - k \psi$$

naar willekeur worden opgevat als eene trilling  $R_k$  (eerste soort,  $k^{\text{de}}$  graad) of als eene  $r_{k-1}$  (tweede soort,  $(k - 1)^{\text{ste}}$  graad).

Bedenkt men nu dat de in § 11 gemaakte opmerking, dat bij het stijgen der intensiteit de beide soorten van relatietrillingen tot dezelfde orde van hooggrootheid naderen, hier volkomen geldig blijft, zoodat dus  $R_k$  en  $r_k = R_{k+1}$  dezelfde orde van intensiteit bereiken kunnen, dan wordt het duidelijk dat ook hier weder een roosterspectrum ontstaan zal, waarbij zich, naast de beide dichtbijeengelegen hoofdstrepen, anderen zullen voegen, die allengs tot dezelfde orde van helderheid zullen opstijgen.

<sup>1)</sup> Hoewel het in § 21 en § 22 besprokene meer bepaald de relatie (30) geldt, zoo is het toch met geringe wijziging ook op de relatie (31) dus op de pseudo-octaaft trillingen toepasselijk.

<sup>2)</sup> Wij willen de opmerking niet weerhouden dat men, uitgaande van dr. Julius' opvatting, bij koolstofverbindingen, waar meerdere waterstofatomen op ongeveer dezelfde wijze gebonden zijn, a priori het optreden van pseudo-gelijktrillingen verwachten zoude. Evenwel kunnen de feitelijk aanwezige asymmetrische roosterspectra moeilijk in overeenstemming gebracht worden met de hier volgende theorie, welke in hoofdzaak symmetrische roosterspectra schijnt te vereischen.





En dergelijke roosterspectra zullen zich evenzeer vormen om de principale trillingen die niet aan de relatie deelnemen. De  $P$ -functie toch van de trilling, voorgesteld door:

$$\chi + \varphi - \psi$$

oorspronkelijk van de orde  $k^3$ , zal in het limietgeval door een factor van de orde  $k^2$  moeten worden gedeeld.

Een en ander wordt weder nader toegelicht door nevensgaande figuur, waar de beide meest rechtsche strepen van fig. 3<sup>a</sup> de pseudo-gelijktrillingen voorstellen.

Fig. 3: Pseudo-gelijktrillingen.



### Zuivere relatietrillingen.

25. Ten slotte nog een enkel woord over de gevallen, waarin de relatie-rest  $\rho$  (zie verg. (10), gelijk wordt aan nul. In deze gevallen zal de in formule (20) aangegeven deeling, wat  $k^2$  betreft, kunnen worden uitgevoerd, zoodat van den aanvang af, d. w. z. reeds bij de geringste intensiteit, de relatietrillingen eene abnormale orde van hoegrootheid zullen vertoonen.

Ook daarbij valt nu eene scherpe grens te trekken naar gelang  $S_1 > 4$  of  $\leq 4$ .

In het *eerste* geval zal de in § 2 en § 3 geschetste wijze van berekening kunnen worden doorgezet met deze wijziging echter, dat de op relatietrillingen van den  $k^{\text{den}}$  graad betrekking hebbende termen zullen moeten opgenomen worden onder de termen bevattende  $k^{S_1 - 4k + 1}$  (zie form. (29)), d. w. z. onder de termen met den index  $k^{S_1 - 4k + 1}$ .

Als gevolg daarvan zullen dan echter in die vergelijkingen welke ter berekening van de bij de relatietrillingen behorende coëfficiënten dienen, niet meer, als vroeger, slechts ééne, maar thans meerdere onbekenden te gelijk optreden. Zoo zal men bijv. de grootheden:

$$(35) \quad a^{(S_1-3)}_{p_1-1, q_1, r_1, \dots} ; \quad a^{(S_1-3)}_{p_1+1, q_1, r_1, \dots} ; \quad a^{(S_1-3)}_{p_1, q_1-1, r_1, \dots} ; \quad a^{(S_1-3)}_{p_1, q_1+1, r_1, \dots} ; \quad a^{(S_1-3)}_{p_1, q_1, r_1-1, \dots} ; \text{etc.}$$

bij elkander in dezelfde vergelijkingen aantreffen.

Dewijl echter het aantal der zoo verkregen lineaire vergelijkingen met dat der onbekenden overeen blijft stemmen, en voor iederen index eindig blijft, zoo zal daardoor aan de oplossing geene onoverkomelijke hinderpalen in den weg worden gelegd en kan op deze wijze eene voor kleine waarden van  $\frac{h}{l}$  snel convergeerende reeksontwikkeling verkregen worden.

Anders is het echter in het geval  $S_1 \leq 4$ . Het aantal onbekenden zal in dat geval, reeds voor den index één, dewijl alle relatietrillingen van iederen graad de orde van hoegrootheid  $h$  verkrijgen, oneindig groot zijn, tegelijk met het aantal vergelijkingen, terwijl het ook duidelijk is dat de bijbehorende reeksontwikkelingen, welke oneindig veel termen van dezelfde orde van hoegrootheid zouden bevatten, hunne geldigheid verliezen.

### Uitzonderingsmechanismen.

26. Terwijl dus, in het algemeen, voor  $S_1 \leq 4$ , bij het bestaan eener *zuivere* relatie, de reeksontwikkelingen (1) hare geldigheid verliezen, omdat zij zouden voeren tot het optreden van oneindig vele relatietrillingen, allen van dezelfde orde van hoegrootheid als de principale trillingen, zoo zijn er toch bepaalde mechanismen, waarbij, onder den invloed van bepaalde krachtwerkingen, de relatietrillingen zich anders gedragen en slechts in beperkt aantal optreden (althans voor zooverre de termen van de orde van hoegrootheid der principale trillingen betreft). Daarbij wordt dan de beweging van het mechanisme geheel, of tot zekere

orde van hoegrootheid, door ontwikkelingen voorgesteld van denzelfden of soortgelijke vorm als de reeksontwikkelingen (1).

Zulke mechanismen zullen wij uitzonderings-mechanismen noemen.

Zij zullen zich ook bij het bestaan van *onzuivere* relaties, verkregen door  $\partial f$  in den aard der krachtwerking  $\partial f$  in de samenstelling van het uitzonderings-mechanisme, eene kleine wijziging te brengen, anders gedragen dan gewoonlijk het geval is.

Immers bij het stijgen der intensiteit zullen alsdan in de met verg. (20) overeenkomstige vergelijkingen, in de noemers de termen  $\frac{\rho}{u_r}$  meer en meer verwaarloosd mogen worden tegenover de termen  $\Sigma A^2 h^2$ , d. w. z. het mechanisme zal zich meer en meer gaan gedragen als hadde men met zuivere relatietrillingen te doen.

In plaats van tot een roosterspectrum zal dus meer en meer genaderd worden tot het spectrum behoorende bij de zuivere relatie, in hetwelk iedere principale trilling vergezeld zal zijn van een eindig aantal relatietrillingen van gelijke orde van hoegrootheid met de principale trilling zelve.

27. Zulke uitzonderingsmechanismen zullen zich bijv. voordoen zoo vaak het mogelijk zal blijken aan de verg. (3), voor zoover de termen tot en met de derde <sup>1)</sup> orde van hoegrootheid betreft, te voldoen door eene substitutie, zooals:

$$(36) \begin{cases} x = Ah \cos \varphi + A_1 h \cos [(p_1 - 1)\varphi + q_1 \psi + \dots] + A_2 h \cos [(p_1 + 1)\varphi + q_1 \psi + \dots] + A_3 h \cos [(2p_1 - 1)\varphi + 2q_1 \psi + \dots] + \dots \\ y = Bh \cos \psi + B_1 h \cos [p_1 \varphi + (q_1 - 1)\psi + \dots] + B_2 h \cos [p_1 \varphi + (q_1 + 1)\psi + \dots] + B_3 h \cos [2p_1 \varphi + (2q_1 - 1)\psi + \dots] + \dots \\ z = Ch \cos \chi + \dots \end{cases}$$

alwaar naast de principale termen een *eindig* aantal relatietermen van de eerste orde van hoegrootheid <sup>2)</sup> en voorts slechts termen van hoogere orde optreden.

Om dit in te zien heeft men zich, voorloopig uit de verg. (36)

<sup>1)</sup> Voor  $S_1 = 3$  de *tweede*, zie de noot bij § 28. Uit termen van hoogere orde kunnen geene termen van de eerste orde in (36) ontstaan, omdat de factor waardoor gedeeld wordt van de orde  $h^2$  of, in het geval  $S_1 = 3$  van de orde  $h$  is.

<sup>2)</sup> Deze relatietermen bezitten de eigenschap dat de binnen het cosinusteecken optredende argumenten na optelling of aftrekking van de bij dezelfde vergelijking in den hoofterm voorkomende  $\varphi$  of  $\psi$ , of  $\chi$ , enz. juist de relatiecoëfficiënten  $p_1, q_1, \dots$  of gelijke veelvouden daarvan verkrijgen.

alle termen van hoogere orde dan de eerste weglatende, de substitutie in de vergelijkingen (3) uitgevoerd en de cosinusproducten in cosinussommen omgezet te denken. Daarbij zullen dan drie soorten van termen optreden die ieder eene afzonderlijke beschouwing vereischen.

Tot de *eerste* soort rekenen wij die welker cosinussen geene betrekking hebben op de principale of op de relatietrillingen van den in noot (2) beschreven aard, behoorende bij de overeenkomstige vergelijking (36).

Het is name'lijk duidelijk dat met iedere verg. (3) eene vergelijking (36) meer in het bijzonder overeenkomt.

Deze termen *eerste* soort kunnen gemakkelijk tot verdwijnen gebracht worden door in de overeenkomstige verg. (36) een term van hunne eigene orde ( $h^2$  of  $h^3$ ) met onbepaalden coëfficiënt op te nemen en daarna de substituties te herhalen. De beide eerste termen der verg. (3) leveren dan een nieuwen term, bevattende den onbepaalden coëfficiënt, en men kan over dezen laatsten zoo beschikken dat beide termen verdwijnen.

28. Onder de termen *tweede* soort nemen wij al diegenen op, wier cosinussen overeenstemmen met de in de overeenkomstige verg. (36) opgenomen principale en relatietermen. Deze zullen in de verg. (3) allen met  $h^3$  verbonden optreden <sup>1)</sup>, onder anderen, dewijl, bij de substitutie in de beide eerste termen dier verg., de termen met  $h$  wegvallen en slechts termen met  $s^{(2)} h^3$ ,  $t^{(2)} h^3$ , etc. (zie verg. (9)) overblijven.

Stellen wij thans al de coëfficiënten dezer termen gelijk *nul* dan zullen wij juist een voldoende aantal verg. verkrijgen om  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3, \dots$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3, \dots$ ,  $s^{(2)}$ ,  $t^{(2)}$ ,  $\dots$  allen uit te drukken in  $A$ ,  $B$ ,  $C, \dots$ . Deze vergelijkingen zullen lineair zijn in  $s^{(2)}$ ,  $t^{(2)}$ ,  $\dots$ , maar niet altijd in  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3, \dots, B_1$ ,  $B_2, \dots$ , etc.

29. Op die wijze zouden wij verkregen hebben eene algemeene oplossing (voor zoover de termen van de eerste orde betreft) van de verg. (3), daar immers het noodig aantal constanten ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\dots, \lambda$ ,  $\mu$ ,  $\nu, \dots$ ) aanwezig is, indien dit niet, in het algemeen, verhinderd werd door de termen *derde* soort.

Deze termen bestaan uit dezulken, waarin optreden cosinussen betrekking hebbende op relatietrillingen welke *niet* in de overeen-

<sup>1)</sup> Een uitzondering vormt weder het geval  $S_1 = 3$ . Voor dat geval beschouwe men slechts de termen tot en met de *tweede* orde van hoegroothed. Tevens zullen dan echter (zie § 22) in de verg. (9), termen  $s^{(1)} h$ ,  $t^{(1)} h$ , etc. optreden.



komstige verg. (36) opgenomen werden en toch van denzelfden aard <sup>1)</sup> zijn als degenen die wèl opgenomen werden.

Dat zij in den regel aanwezig zullen zijn is in elk bijzonder geval duidelijk, indien men nagaat welke cosinus-produkten tot hun ontstaan aanleiding zullen geven. Zoo voert bijv.  $\cos^2 \varphi \cdot \cos [(p_1 - 1) \varphi + q_1 \psi + \dots]$  tot  $\cos [(p_1 + 1) \varphi + q_1 \psi \dots]$ . Was dus een term van den eersten aard *wel*, van den laatsten *niet* opgenomen, dan ontstaat zij toch in de verg. (3). En op dezelfde wijze voert in het algemeen de aanwezigheid van relatietermen *eerste soort* tot het optreden van relatietermen *tweede soort* en evenzeer (voor  $S_1 \leq 4$ ) de aanwezigheid van die van den  $k^{\text{den}}$  graad tot die van den  $(k + 1)^{\text{sten}}$  (en ook omgekeerd).

Wilde men nu door het invoeren in de verg. (36) van nieuwe termen, met onbepaalde coëfficiënten voorzien, trachten ook deze termen van de *derde soort* te doen verdwijnen, dan zal dit *in het algemeen* onmogelijk blijken, omdat telkens nieuwe termen van die soort ontstaan zouden en men zoo onbepaald zoude kunnen blijven voortgaan zonder het doel te bereiken.

In *bijzondere gevallen* zal het echter kunnen voorkomen dat bij eene geschikte keuze der in (36) opgenomen termen, de termen van de *derde soort van zelve* wegvallen, nadat men, wat mogelijk is, omdat het aantal vergelijkingen met het aantal beschikbare grootheden overeenstemt, die der *tweede* soort op de in § 28 aangegevene wijze heeft doen verdwijnen.

Men heeft dan met een uitzonderingsmechanisme te doen.

30. Twee opmerkingen behooren daarbij te worden gemaakt. De eerste is deze, dat een bepaald mechanisme slechts dan als een uitzonderingsmechanisme mag worden beschouwd, wanneer het wegvallen der termen van de derde soort voor *alle* waarden van  $A, B, C, \dots$ , d. w. z. voor *alle* bewegingstoestanden, intreedt. <sup>2)</sup>

De tweede bestaat daarin dat men, om het verlangde doel te bereiken in de verg. (36) ook termen van de gedaante  $A'h \sin [ \quad ]$  zal mogen en somtijds zal moeten opnemen.

In één der vergelijkingen (36) mag men alsdan deze laatste termen weglaten omdat hunne vereeniging met de overeenkomstige cosinustermen slechts eene verandering in de phasen  $\lambda, \mu$ , etc. te weeg brengt; maar heeft men er ééne dier verg. van vrij gehouden, dan heeft hunne opname in de overigen de beteekenis dat de phasen der overeen-

<sup>1)</sup> Vergelijk de tweede noot bij § 27.

<sup>2)</sup> Dit zou kunnen doen twijfelen aan de mogelijkheid van uitzonderingsmechanismen, indien niet het bestaan van voorbeelden ons van het tegendeel overtuigde.

komstige termen in de verschillende verg. (36) niet allen overeenstemmen, wat in de algemeene oplossing, vervat in de verg. (1) wel degelijk het geval is.

## Symmetrische mechanismen.

31. Onder die benaming verstaan wij mechanismen wier levende kracht en potentieele energie geene verandering ondergaat, wanneer al de bepalende coördinaten, met behoud hunner absolute waarde, eene verandering van teeken ondergaan.

Daarbij is ondersteld dat de coördinaten zoodanig gekozen worden dat zij allen in den evenwichtsstand, waaromheen de slingeren plaats hebben, gelijk aan nul worden.

De dubbele vlakke slinger, onder de werking der zwaartekracht, levert een eenvoudig voorbeeld van zulk een symmetrisch mechanisme op.

Dewijl de aangegeven eigenschap door homogeene lineaire substitutie niet verloren gaat, zal zij, indien zij voor een willekeurig coördinatenstelsel geldt, evenzeer gelden voor de principale coördinaten.

Zij zal voorts ten gevolge hebben dat in de uitdrukkingen voor de levende kracht en voor de potentieele energie alle termen van oneven graad en derhalve in de verg. (3), verkregen uit:

$$(37) \quad \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0, \text{ enz.}$$

alle termen van even graad verdwijnen.

Vestigen wij nu vervolgens onze aandacht op de verg. (1), dan blijkt het gemakkelijk dat aldaar mogen weggelaten worden alle termen voor welke  $S = [p] + [q] + [r] + \dots$  eene even waarde verkrijgt. Immers substitueert men de zoo vereenvoudigde verg. in (3) dan ontstaan slechts cosinus- en sinusprodukten van een oneven aantal factoren, voor ieder van welke factoren de som der coëfficiënten  $p, q, \dots$  binnen het cosinus- of sinusteeken oneven is. Zulke produkten doen bij ontwikkeling tot sommen wederom slechts cosinussen <sup>1)</sup> met oneven coëfficiënten-som ontstaan.

<sup>1)</sup> Dat er daarnevens geene sinustermen optreden werd reeds in § 3 aangewezen.

Men verkrijgt derhalve de volgende reeksontwikkelingen:

$$\begin{aligned}
 (38) \quad \left\{ \begin{aligned}
 x &= Ah \cos \varphi + \underset{010\dots 0}{\overset{(3)}{\alpha}} \cos \psi + \underset{0010\dots 0}{\overset{(3)}{\alpha}} \cos \chi \dots \\
 &\quad + \sum_{\substack{S=3,5,\dots \\ p,q,r\dots}}^{(S)} \alpha \cos (p\varphi + q\psi + \dots) \\
 y &= \underset{100\dots 0}{\overset{(3)}{\beta}} \cos \varphi + Bh \cos \psi + \dots \\
 z &= \underset{100\dots 0}{\overset{(3)}{\gamma}} \cos \varphi + \dots \\
 &\dots
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

alwaar de index boven iedere  $\alpha$ , enz. weder de laagst optredende macht van  $h$  aanwijst.

32. Bestaan er nu onzuivere relaties dan blijven de verg. (38) wel is waar geldig voor zeer kleine waarden van  $h$ , maar er treden in het algemeen weder abnormaal groote coëfficiënten op en de reeksen verliezen, bij klimmende intensiteit der beweging, spoediger hunne convergentie.

Bij zuivere relaties ondergaan de reeksen in den regel wederom, even als in het algemeene geval, wijziging, wat betreft de in iedere coëfficiënt  $\alpha$  optredende laagste macht van  $h$ , of zij zijn onbruikbaar (zooals in het algemeene geval voor  $S \leq 4$ ).

Echter valt daarbij thans de navolgende stelling uit te spreken, luidende:

*Symmetrische mechanismen zijn uitzonderingsmechanismen voor alle relaties waarvoor de absolute coëfficiëntensom  $S_1$  oneven is.*

Duidelijk is het immers dat de relatietrillingen van den *eersten* graad (en in 't algemeen die van *oneven graad*), behoorende bij zulk eene relatie, in de reeksontwikkeling geheel zullen ontbreken, omdat zij voort moeten komen uit termen voor welke de coëfficiëntensom binnen het cosinusteecken gelijk is aan  $S_1 - 1$  of  $S_1 + 1$  en dus even is.

Daarentegen zullen die van *even*-graad wel degelijk optreden.

Feitelijk komt de zaak dus daarop neer dat het mechanisme beschouwd mag worden als *ongevoelig* voor relaties met oneven coëfficiëntensom, waarbij men echter er op bedacht moet zijn dat eene relatie  $S_1 = 2n + 1$  tevens eene relatie  $S_1 = 4n + 2$  met zich brengt.

Voor symmetrische mechanismen verliest dus het geval  $S_1 = 3$  het eigenaardig karakter dat tot het optreden van een roosterspec-

trum voerde, dewijl  $S_1 = 6$  buiten de in § 10 besproken grens valt.

*Zoo is dus de dubbele slinger voor pseudo-octaaft trillingen een uitzonderings-mechanisme.*

## Bolslinger.

33. Bij den bolslinger of meer algemeen bij de beweging van een zwaar punt over een verticaal gesteld omwentelingsoppervlak, geldt de zuivere relatie:

$$n_x - n_y = 0.$$

Men zal dus hier te verwachten hebben dat de reeksontwikkelingen (1), thans vertegenwoordigd door (38), hunne geldigheid verliezen.

Dat is inderdaad het geval, maar, in overeenstemming met het in § 30 opgemerkte, blijkt het mogelijk door toevoeging van sinus-termen uitdrukkingen te verkrijgen die aan de verg. (3) tot en met de termen van de orde  $h^3$  voldoen, en waaraan derhalve stellig geene verdere termen van gelijke orde van hoegrootheid behoeven te worden toegevoegd.

De bolslinger behoort dientengevolge tot de uitzonderingsmechanismen.

Wij zullen dit, zeer in het kort, nader toelichten.

34. Men kan de vergelijking van het omwentelingsoppervlak, als men den oorsprong van een rechthoekig coördinatenstelsel in het laagste punt, en de  $Z$ -as verticaal aanneemt, schrijven in den vorm :

$$(39) \quad z = a(x^2 + y^2) + b(x^2 + y^2)^2 + \dots;$$

derhalve is, de massa van het deeltje gelijk aan de eenheid nemende:

$$(40) \quad V = a g(x^2 + y^2) + b g(x^2 + y^2)^2 + \dots$$

Voorts is, evenzeer tot en met de termen van de vierde orde:

$$(41) \quad T = \frac{1}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2}[(1 + 4a^2x^2)\dot{x}^2 + (1 + 4a^2y^2)\dot{y}^2 + 8a^2xy\dot{x}\dot{y}];$$



derhalve worden de verg. van Lagrange, tot en met de termen der derde orde:

$$(42) \dots \left\{ \begin{array}{l} \ddot{x} + 2agx + 4bgx^3 + 4bgy^2 + 4a^2x\dot{x}^2 + 4a^2xy^2 + \\ \quad + 4a^2x^2\ddot{x} + 4a^2xy\ddot{y} = 0, \\ \ddot{y} + 2agy + 4bgy^3 + 4bgxy^2 + 4a^2y\dot{y}^2 + 4a^2y\dot{x}^2 + \\ \quad + 4a^2y^2\ddot{y} + 4a^2yx\ddot{x} = 0. \end{array} \right.$$

Aan deze vergelijkingen kan nu worden voldaan door <sup>1)</sup>:

$$(43) \quad x = Ah \cos \varphi + Bh \cos \Psi + \dots,$$

$$(44) \quad y = Ah \sin \varphi - Bh \sin \Psi + \dots,$$

$$(45) \quad \varphi = \sqrt{2ag}(1 + ph^2)t + \lambda; \Psi = \sqrt{2ag}(1 + qh^2)t + \mu;$$

alwaar in (43) en (44) geene verdere termen van de orde  $h$  zullen behoeven te worden toegevoegd. <sup>2)</sup>

Stellen wij, om dit te verifieeren:

$$(46) \quad u = Ah \cos \varphi - Bh \cos \Psi; v = Ah \sin \varphi + Bh \sin \Psi;$$

dan kunnen wij vooreerst opmerken dat bij eerste benadering:

$$(47) \quad \dot{x} = -\sqrt{2ag}.v; \dot{y} = \sqrt{2ag}.u; \ddot{x} = -2agx; \ddot{y} = -2agy.$$

Deze benadering mag veilig in de verg. (42) op de termen van de derde orde worden toegepast en men vindt:

$$(48) \left\{ \begin{array}{l} \ddot{x} + 2agx + 4g(b - 2a^3)x(x^2 + y^2) + 8a^3gx(u^2 + v^2) = 0, \\ \ddot{y} + 2agy + 4g(b - 2a^3)y(x^2 + y^2) + 8a^3gy(u^2 + v^2) = 0. \end{array} \right.$$

Nu is voorts:

$$(49) \quad x^2 + y^2 = (A^2 + B^2)h^2 + 2ABh^2 \cos(\varphi + \Psi),$$

$$(50) \quad u^2 + v^2 = (A^2 + B^2)h^2 - 2ABh^2 \cos(\varphi + \Psi).$$

<sup>1)</sup> In overeenstemming daarmede zullen dus in het spectrum van den bolslinger als lijnen van grootste intensiteit twee strepen optreden, die, dicht bij elkander geplaatst, langzaam uiteenschuiven bij toenemende intensiteit der beweging om daarentegen bij afnemning daarvan meer en meer samen te vallen.

<sup>2)</sup> Zulke termen kunnen, zooals reeds bij § 27 werd opgemerkt, uit termen van hoogere orde dan de derde niet ontstaan.

Vermenigvuldigen wij deze uitdrukkingen met  $x$  en  $y$ , en bedenken wij daarbij dat het optreden van termen met  $\cos(2\varphi + \psi)$  en  $\cos(\varphi + 2\psi)$  ons onverschillig kan zijn <sup>1)</sup>, als voerende deze termen niet tot relatietrillingen, zoodat zij kunnen opgeheven worden door toevoeging bij (43) en (44) van termen van de derde orde, dan vindt men:

$$(51) \begin{cases} x(x^2 + y^2) = A(A^2 + 2B^2)h^3 \cos \varphi + B(2A^2 + B^2)h^3 \cos \psi + \dots, \\ y(x^2 + y^2) = A(A^2 + 2B^2)h^3 \sin \varphi - B(2A^2 + B^2)h^3 \sin \psi + \dots, \\ x(u^2 + v^2) = A^3 h^3 \cos \varphi + B^3 h^3 \cos \psi + \dots, \\ y(u^2 + v^2) = A^3 h^3 \sin \varphi - B^3 h^3 \sin \psi + \dots \end{cases}$$

Voorts is tot en met de derde orde:

$$(52) \begin{cases} \ddot{x} = -2agx - 2Ap \cdot 2ag \cdot h^3 \cos \varphi - 2Bq \cdot 2ag \cdot h^3 \cos \psi, \\ \ddot{y} = -2agy - 2Ap \cdot 2ag \cdot h^3 \sin \varphi + 2Bq \cdot 2ag \cdot h^3 \sin \psi. \end{cases}$$

Substitueert men dit alles in de verg. (48), en stelt men de coëfficiënten van  $\cos \varphi$ ,  $\cos \psi$ ,  $\sin \varphi$ ,  $\sin \psi$  ieder op zich zelve gelijk nul, dan vallen de vier zoo verkregen condities twee aan twee samen, zoodat overblijft:

$$\begin{aligned} ap + (2a^3 - b)(A^2 + 2B^2) - 2a^3 A^2 &= 0, \\ aq + (2a^3 - b)(2A^2 + B^2) - 2a^3 B^2 &= 0; \end{aligned}$$

derhalve:

$$(53) \dots \dots \dots \begin{cases} p = \frac{b}{a} A^2 - \left(4a^2 - \frac{2b}{a}\right) B^2, \\ q = \frac{b}{a} B^2 - \left(4a^2 - \frac{2b}{a}\right) A^2. \end{cases}$$

35. Hiermede is nu het gestelde bewezen. Dat men daarbij verkregen heeft de welbekende draaiende ellips, kan als volgt gemakkelijk worden ingezien.

Stellen wij

$$(54) \dots \dots \dots \begin{cases} \frac{1}{2}(p + q) \sqrt{2ag} \cdot h^2 = \eta \\ \frac{1}{2}(p - q) \sqrt{2ag} \cdot h^2 = \omega \end{cases}$$

<sup>1)</sup> Het wegblijven van termen met  $\cos(2\varphi - \psi)$  en  $\cos(\varphi - 2\psi)$ , die *wel* bij relatietrillingen behooren, is de eigenlijke oorzaak van het slagen der substitutie.

dan kunnen de verg. (43) en (44), lettende op (45), geschreven worden:

$$(55) \begin{cases} x = Ah \cos [(\sqrt{2ag} + \eta) t + \omega t + \lambda] + Bh \cos [(\sqrt{2ag} + \\ + \eta) t - \omega t + \mu], \\ y = Ah \sin [(\sqrt{2ag} + \eta) t + \omega t + \lambda] - Bh \sin [(\sqrt{2ag} + \\ + \eta) t - \omega t + \mu]; \end{cases}$$

of uitwerkende:

$$(56) \dots \dots \dots \begin{cases} x = x' \cos \omega t - y' \sin \omega t, \\ y = x' \sin \omega t + y' \cos \omega t; \end{cases}$$

alwaar

$$(57) \begin{cases} x' = Ah \cos [(\sqrt{2ag} + \eta) t + \lambda] + Bh \cos [(\sqrt{2ag} + \eta) t + \mu], \\ y' = Ah \sin [(\sqrt{2ag} + \eta) t + \lambda] - Bh \sin [(\sqrt{2ag} + \eta) t + \mu] \end{cases}$$

Wij kunnen derhalve  $x'$  en  $y'$  opvatten als coördinaten ten opzichte van een assenstelsel dat met eene snelheid  $\omega$  ronddraait.

Dewijl nu echter in (57) alle termen tot dezelfde harmonische periode behooren, stellen deze vergelijkingen eene ellips voor, die zich met het coördinatenstelsel mede beweegt.

Voorts blijkt uit:

$$(58) \quad x'^2 + y'^2 = (A^2 + B^2) h^2 + 2ABh^2 \cos [2(\sqrt{2ag} + \eta) t + \lambda + \mu],$$

dat de halve groote as en de halve kleine as gelijk zijn aan  $(A + B)h$  en  $(A - B)h$  respectievelijk, als wij, wat geene beperking is,  $A$  en  $B$  als positief en  $A > B$  beschouwen.

Voert men die beide assen in als  $A_1$  en  $B_1$ , dan is:

$$(59) \quad \omega = \frac{1}{2}(\rho - q) \sqrt{2ag} \cdot h^2 = \left(2a^2 - \frac{b}{2a}\right)(A^2 - B^2) \sqrt{2ag} \cdot h^2 = \\ = \left(2a^2 - \frac{b}{2a}\right) A_1 B_1 \sqrt{2ag}.$$

Voor den eigenlijken bolslinger is:

$$(60) \quad a = \frac{1}{2l}; \quad b = \frac{1}{8l^3};$$

derhalve; door  $T$  den slingertijd  $\pi \sqrt{\frac{l}{g}}$  voorstellende:

$$(61) \quad \omega = \frac{3}{8} \cdot \frac{A_1}{l} \cdot \frac{B_1}{l} \cdot \sqrt{2ag} = \frac{3}{8} \cdot \frac{A_1}{l} \cdot \frac{B_1}{l} \cdot \sqrt{\frac{g}{l}} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{A_1}{l} \cdot \frac{B_1}{l} \cdot \frac{1}{T};$$

eene welbekende uitkomst.

29 Juli 1897.



















GEDRUKT BIJ

—° JOH. ENSCHEDÉ EN ZONEN °—

HAARLEM